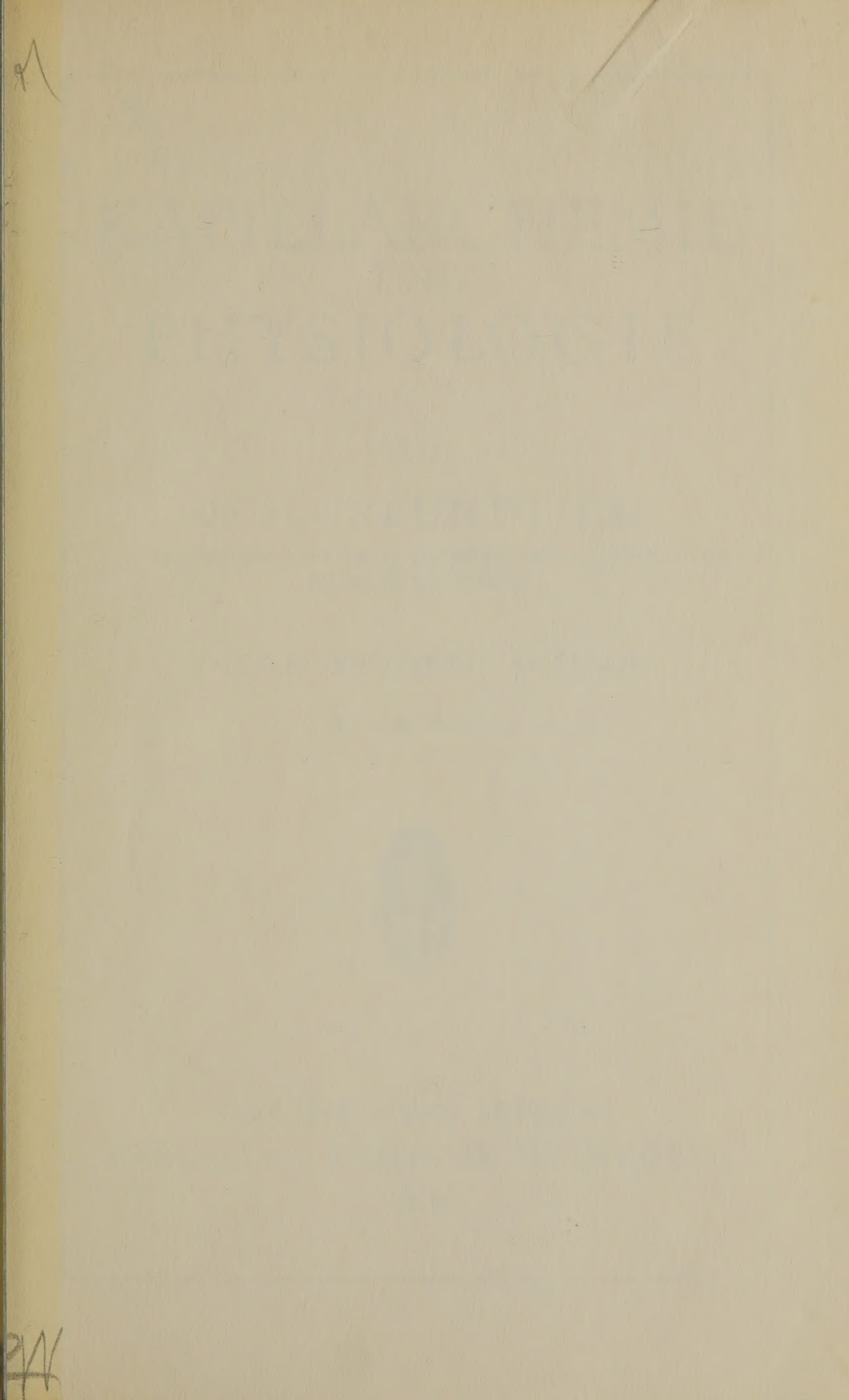








KAPILLARCHEMIE UND PHYSIOLOGIE

VON

DR. H. FREUNDLICH

a. o. PROFESSOR AN DER H. TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZU BRAUNSCHWEIG

ZWEITE ERWEITERTE AUFLAGE

MIT FÜNF FIGUREN



DRESDEN UND LEIPZIG
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF
1914

Vorwort

Diese Abhandlung ist die ergänzte und teilweise erweiterte Wiedergabe einer Probevorlesung, wie sie im Septemberheft der „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“ erscheinen wird. Da sie in vieler Hinsicht den Charakter eines Programms hat und daher vielleicht mancherlei Anregung bieten kann, ist es wohl nicht müssig, sie durch einen Sonderabdruck einem weiteren Leserkreis zugänglich zu machen.

Biebrich a. Rh., den 31. August 1907.

H. Freundlich.

Vorwort
zur zweiten Auflage

Einem Wunsche des Herrn Verlegers folgend gebe ich hiermit diesen kleinen Vortrag in einer zweiten Auflage heraus. Es schien mir nicht zweckmäßig, an ihm selbst etwas zu ändern; denn ich glaube, wenn eine gewisse Nachfrage nach diesem Heftchen vorhanden ist, so ist daran gerade die Form vor allem schuld und die Art und Weise, in der die vorgebrachten Tatsachen miteinander verknüpft sind. Um doch der wissenschaftlichen Entwicklung der letzten Jahre und der Aenderung meiner eigenen Auffassung der Erscheinungen gerecht zu werden, habe ich eine Reihe Anmerkungen und Ergänzungen in einem A n h a n g angefügt.

Braunschweig, im November 1913.

H. Freundlich.

Chemie und Physiologie standen von jeher in engster Wechselwirkung. Eine bedeutende Periode der chemischen Vorzeit wird ja Jatrochemie genannt, weil ein Grundsatz des Paracelsus, des Mannes, der diese neue Richtung chemischen Forschens einleitete, ihr zum Motto gegeben werden kann: „Der wahre Zweck der Chemie ist nicht Gold zu machen, sondern Arzneien zu bereiten.“ Der Umstand, daß Aerzte und Apotheker vor allem die Träger chemischer Kenntnisse und Ueberlieferungen waren, äußert sich oft in sehr ausgeprägter Weise bei den großen Umwälzungen, die die Chemie im 18. Jahrhundert durchmachte. Ich denke daran, wie eine der wichtigsten ersten Untersuchungen Lavoisiers, aus der sich später seine Forschungen über die Zusammensetzung des Wassers entwickelten, und die zuerst die Konstanz der Masse bei chemischen Reaktionen bewies, von Experimenten der Jatrochemiker ausging, die durch Versuche an wachsenden Pflanzen zu zeigen suchten, daß sich Wasser in Erde verwandeln könne.

Später lockerten sich die gegenseitigen Beziehungen, und die Chemie, die jetzt eine exakte Wissenschaft geworden war, rückte stärker von den Naturwissenschaften ab, die sich mit den Vorgängen in der belebten Welt beschäftigen. Vielleicht erregte bei den besten chemischen Köpfen der Zeit die Furcht, wieder in oberflächliches Analogisieren zwischen chemischen und physiologischen Erscheinungen zu verfallen, eine Gegenreaktion, die, wie es meistens geschieht, ihrerseits auch über das Ziel hinausschoß. Wenigstens möchte ich die Entschiedenheit, mit der bis zur Entdeckung Wöhlers betont wurde, daß die künstliche Herstellung

eines organischen Stoffes unmöglich sei, für den Ausdruck dieser Gedankenrichtung halten.

Seitdem knüpften sich die Fäden von neuem enger, und man kann immer wieder erkennen, wie sich chemische Anschauungen und Theorien in der Physiologie widerspiegeln und wie umgekehrt physiologische Entdeckungen zu neuen chemischen Forschungen anregen. Es ist kaum nötig, daran zu erinnern, daß du Bois-Reymond die Molekulartheorie auf das Verhalten der Muskelströme übertrug, oder daß Pfeffers osmotische Untersuchungen den Anstoß zur Entwickelung der neueren Lösungstheorie gaben.

In den letzten zehn Jahren hat sich nun, zum Teil wiederum durch physiologische Fortschritte angeregt, ein chemisches Forschungsgebiet entwickelt, das wohl berufen sein dürfte, vieles, was auf dem Nachbargebiet noch dunkel ist, zu erklären: es ist die Chemie der Kolloide.

Mir scheint es zweckmäßiger, die Kolloidchemie einem weiteren Begriff der „Kapillarchemie" unterzuordnen, deren Aufgaben dadurch bestimmt sind, daß sie die Eigentümlichkeiten der Oberflächenenergie an irgendeiner Grenzfläche zweier Phasen, sei sie flüssig-gasförmig, fest-gasförmig, flüssig-flüssig oder fest-flüssig und die Zusammenhänge mit anderen Energiearten, vor allem der thermischen, chemischen und elektrischen Energie kennen lehrt. Die Kapillarchemie würde durchaus die Kolloidchemie in sich bergen; denn deren Grenzen wären bisher etwa dadurch gesteckt, daß sie sich mit den Eigenschaften von Solen und Gelen und mit dem Uebergang von einem zum anderen befaßt.

Nach den Forschungen der letzten Jahre darf man aber mit Sicherheit behaupten, daß das, was Gele wie Sole auszeichnet, ihre Wirksamkeit bedingt, ausschließlich*) die stark entwickelte Oberfläche ist. Für die Gele hatten die Untersuchungen von O. Bütschli, J. M. van Bemmelen und W. B. Hardy genugsam gezeigt, daß ihre Eigentümlichkeiten auf ihrer wabigen Struktur**) beruhn; für die Sole, die kolloiden Lösungen, hatte schon Bredig es mehr als wahrscheinlich gemacht, daß hier ein meist amorph-fester Stoff auf das feinste verteilt in einer Flüssigkeit suspendiert ist, und das Ultramikroskop H. Siedentopfs und R. Zsigmondys machte die Wahrscheinlichkeit zur Gewißheit.

*) Die Sternchen verweisen auf den Anhang.

Man würde demgemäß die bisherige Kolloidchemie als eine Kapillarchemie definieren können, die sich auf die Betrachtung großer Grenzflächen zwischen amorph-festen und flüssigen Stoffen beschränkt. Allerdings tritt dann das, was im Worte „kolloid" steckt, das Betonen des amorphen, unkristallinischen Zustands des suspendierten Stoffes, ganz zurück, aber wohl mit Recht; denn tatsächlich verhalten sich amorph-feste Stoffe so sehr wie Flüssigkeiten mit großer innerer Reibung, daß eine grundsätzliche Unterscheidung etwa zwischen der Suspension eines amorph-festen Stoffes in einer Flüssigkeit und der einer Flüssigkeit in einer anderen theoretisch wie experimentell willkürlich ist. Nur der Umstand, daß amorph-feste Stoffe, mit ihrer kristallinischen Form verglichen, instabil sind und daher im Begriffe stehen, sich in diese umzuwandeln, äußert sich bisweilen als eine zwar nicht unwesentliche, aber doch nicht grundlegende Eigentümlichkeit einer kolloiden Lösung eines amorph-festen Stoffes.

Durch Betrachtung einer Kapillarchemie im weitesten Sinne gewinnt man einen sowohl allgemeineren wie vielseitigeren Standpunkt und vermeidet viele unbegründete Unterscheidungen. Ich sagte schon, daß zwischen der Suspension einer Flüssigkeit — einer Emulsion — und der eines amorph-festen Stoffes kein Wesensunterschied besteht; aber auch makroskopische, mikroskopische und ultramikroskopische Suspensionen lassen sich höchstens gradweise unterscheiden. Man findet die größte Aehnlichkeit ferner zwischen dem Verhalten eines festen Stoffes mit großer Oberfläche einem Gase gegenüber und seinem Verhalten gegenüber einer Lösung, und würde man einen Flüssigkeitsschaum als kolloide Lösung eines Gases in einer Flüssigkeit bezeichnen, so wäre dies mehr als eine leere Analogie.

Es würde zu weit führen, wenn ich näher auf die Eigenschaften der Oberflächenenergie an den Grenzflächen verschiedener Phasen eingehen wollte; es mag genügen zu erwähnen, daß man stets zur Existenz einer Oberflächenspannung gelangt, die in allen bisher bekannten Fällen ein p o s i t i v e s Vorzeichen hat. Dies gilt besonders auch für die zunächst vor allem in Betracht kommende Spannung an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten bez. eines amorph-festen Stoffes und einer Flüssigkeit. Der positive Sinn

der Oberflächenspannung bedingt, daß allgemein ein Bestreben herrscht, die Oberflächenenergie zu verkleinern; da diese gleich dem Produkt aus Oberflächengröße und Oberflächenspannung ist, so suchen demgemäß diese beiden ihren kleinstmöglichen Wert zu erreichen. Allerdings gilt dies alles nur so lange, wie wir,

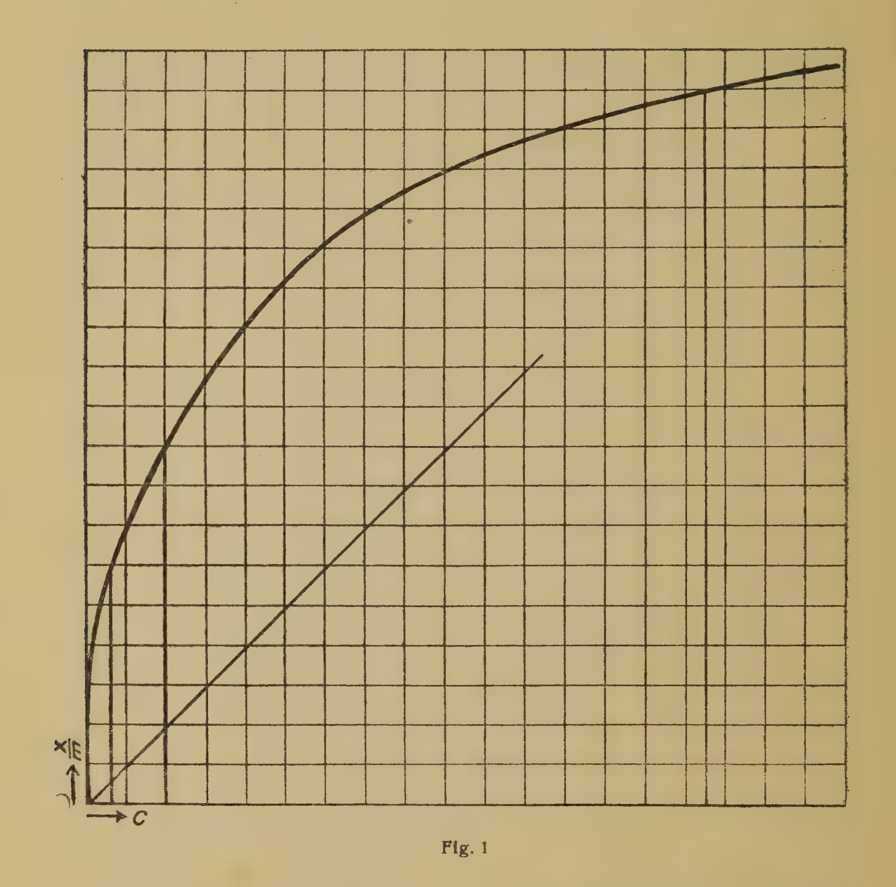


Fig. 1

was ja zunächst der Fall ist, von der Mitwirkung der elektrischen Energie absehen.

Was nun die Wechselwirkung zwischen der Oberflächenenergie und anderen Energiearten betrifft, so ist Systematisches hierüber so wenig bekannt*), daß ich mich darauf beschränken muß, einige der bestuntersuchten Erscheinungen dieser Art zu erörtern.

Die einfachsten Phänomene, die einem bei der Betrachtung der Beziehungen zwischen chemischer Energie und Oberflächenenergie entgegentreten, sind jene, die man bisher unter den Begriff der „Adsorption"*) zusammengefaßt hat. Bringt man einen festen Stoff mit stark entwickelter Oberfläche und mit einer Veränderungen zugänglichen Oberflächenspannung in ein Gas oder eine Lösung, so tritt bekanntlich meist eine Konzentrationsabnahme des Gases oder gelösten Stoffes ein, und die verschwundene Menge findet sich an der Oberfläche wieder. Es zeigt sich nun, daß hier gut definierte Gleichgewichtserscheinungen vorliegen, die von beiden Seiten rasch erreicht werden. Das Charakteristische derselben wird am besten aus der nebenstehenden Darstellung (Fig. 1) klar, in der als Abszisse die Konzentration in der Lösung, als Ordinate die Konzentration an der Oberfläche, d. h. das Verhältnis der Menge des adsorbierten Stoffes zur Gesamtmenge des adsorbierenden festen Stoffes aufgetragen sind. Zum Vergleich ist die durch den Nullpunkt gehende Grade eingezeichnet, die das Verhalten eines gelösten Stoffes bei der gewöhnlichen Verteilung zwischen zwei Phasen nach dem Satz von Henry angibt. Das Wesentliche der Adsorptionserscheinungen liegt, wie man sieht, darin, daß *kleinen Konzentrationen in der Lösung sehr große an der Oberfläche* entsprechen, die mit steigender Konzentration in der Lösung verhältnismäßig nur wenig zunehmen, während ja bei der Verteilung nach Henry das Konzentrationsverhältnis konstant bleibt.

Um ein Beispiel zu geben, entspricht bei der Adsorption der Benzoesäure, eines sehr stark adsorbierbaren Stoffes, durch Blutkohle einer Konzentration in der Lösung von etwa ein zehntausendstel Millimol im ccm etwa *ein* Millimol pro Gramm Kohle; würde man die Konzentration in der Lösung auf ein hundertstel Millimol steigen lassen, so würde die an der Kohle nur auf *vier* Millimole steigen. Man sieht, ein Ansteigen um das *Hundertfache* in der Lösung bedingt etwa das *Vierfache* an der Kohle.

Die Kürze der Zeit verbietet ein näheres Eingehen auf die Theorie dieser Erscheinung; erwähnen möchte ich nur, daß die hier graphisch dargestellte Beziehung sich analytisch durch eine Gleichung

$$\frac{x}{m} = \alpha \quad c^{\frac{1}{p}}$$

darstellen läßt, in der die Buchstaben die nachfolgenden Bedeutungen haben:

x ist die adsorbierte Menge des gelösten Stoffes,
m ist die Menge des adsorbierenden festen Stoffes,
c ist die Konzentration in der Lösung,
α und $\frac{1}{p}$ sind Konstanten.

Diese rein empirische Formel läßt sich nun mit einem von Willard Gibbs zuerst gegebenen thermodynamischen Satz verknüpfen, daß Stoffe, die eine Oberflächenspannung erniedrigen, ein Bestreben haben müssen, ihre Konzentration an der Oberfläche zu erhöhen; sie werden also adsorbiert, während Stoffe, die eine Oberflächenspannung erhöhen, ein Bestreben haben müssen, ihre Konzentration an der Oberfläche zu verringern. Hieraus kann man folgern, daß das Eigentümliche und Wesentliche der Adsorption, das starke Ansteigen der Oberflächenkonzentration bei kleinen Konzentrationen in der Lösung, seinen Grund darin hat, daß die Oberflächenspannung eines festen (oder flüssigen) Stoffes gegen eine andere, sei es flüssige oder gasförmige Phase, durch eine kleine Menge eines zweiten Stoffes relativ stärker erniedrigt wird, als durch eine größere Menge: die Oberflächenspannungskonzentrationskurve hat also die in Fig. 2 wiedergegebene Form*). Auch allgemein wird diese Gestalt der Oberflächenspannungskurve nicht nur durch die Erfahrung gestützt, sie ist auch theoretisch begründet.

Zur Charakterisierung der Adsorption möchte ich noch bemerken, daß die Konstante $\frac{1}{p}$ weitgehend unabhängig vom adsorbierenden Stoff, vom Medium und vom gelösten Stoff zwischen den Werten 0,2 und 0,5 schwankt, und daß der Temperatureinfluß verhältnismäßig gering ist, und zwar nimmt die Adsorption so gut wie allgemein mit steigender Temperatur ab. Ferner ist die Geschwindigkeit, mit der sich die Oberflächengleichgewichte einstellen, meist auffallend groß[1]).

Es ist nun von vornherein zu erwarten, daß in einem Gebilde von so hochentwickelter Oberfläche, wie es die organisierte Substanz ist, wo zu der ungeheuren Fläche der Zellwände die noch

---

[1]) Siehe H. Freundlich, Zeitschr. f. phys. Chem. **57**, 385 (1906.)

weit größere der aufgeschwemmten Teilchen der kolloid gelösten Stoffe kommen, die Adsorption notwendig eine bedeutende Rolle spielen muß. Leider ist bisher mit Bewußtsein kaum einmal auf diese Oberflächenwirkungen Rücksicht genommen worden, und daher fehlen oft bei der Untersuchung von Vorgängen, die man als Adsorptionen anzusprechen geneigt ist, wichtige Versuche, z. B. wie weit Gleichgewichte vorliegen, ob es sich um die Verteilung

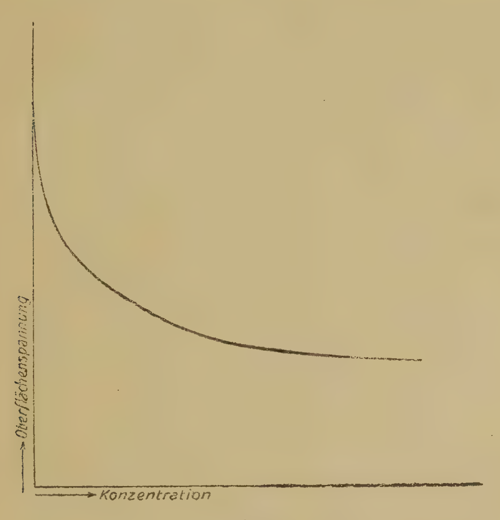


Fig. 2

wirklich kolloider oder kristalloider Stoffe handelt und dergleichen mehr. Nichtsdestoweniger will ich versuchen, einige physiologische Erscheinungen von diesem Standpunkt aus zu beleuchten, mag eine genauere Untersuchung später auch lehren, daß vieles minder einfach liegt.

Man wird also allgemein, wenn sich in der organisierten Substanz ein Stoff zwischen zwei Phasen verteilt, von denen eine fest ist, sein Augenmerk auf Adsorptionen*) richten müssen. Ich möchte nur ein Beispiel anführen, wo mir alles dafür zu sprechen scheint, daß eine Adsorption vorliegt: Straub[2]) hat die Verteilung eines Alkaloids Veratrin zwischen dem Herzmuskel einer maritimen Schnecke Aplysia limacina und dem im Herzbeutel enthaltenen

[2]) Arch. di fisiol. 1, 65—66 (1904).

Blut untersucht. Es zeigte sich, daß sich Gleichgewichte einstellen, die von beiden Seiten schnell erreichbar sind; man kann das Veratrin quantitativ durch bloßes Auswaschen aus dem Herzen entfernen. Das Gleichgewicht liegt bei sehr kleinen Konzentrationen in der Flüssigkeit und großen in dem Herzmuskel, deren Verhältnis nicht konstant ist, sondern mit steigender Konzentration abnimmt. Kurz, alles weist auf eine Adsorption hin. Ich habe einige untereinander vergleichbare Versuche, die in der Weise angestellt wurden, daß man in demselben Herzen im Gleichgewicht befindliches Blut durch frisches ersetzte, und dies von neuem sich bis zum Gleichgewicht mit dem im Herzmuskel vorhandenen Veratrin sättigen ließ, nach der oben erwähnten Adsorptionsformel berechnet, wie man aus Tabelle I ersieht, mit befriedigendem Erfolg.

Tabelle I

c	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ berech.
2	80	80
3	90	93
4	105	104

Das Maß, in dem die Veratrinmengen hier angegeben sind, ist ein relatives, das durch die von Straub benutzte analytische Methode, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, bedingt ist. Der Wert von $\frac{1}{p}$, der zur Berechnung benutzt wurde, war 0,4, entspricht also durchaus den sonst bei Adsorptionen gefundenen Werten dieses Exponenten, welche, wie erwähnt, zwischen 0,2 und 0,5 liegen.

Auch das Verhalten verschiedener Enzyme gegen Fibrin usw. erinnert nach den Versuchen von Dauwe[3]) weit mehr an eine Adsorption, als an eine Verteilung nach dem Henry-Satz. Es ist kennzeichnend, daß in allen diesen Fällen von den Autoren auf eine Aehnlichkeit mit dem Verhalten der Farbstoffe gegen die Faser hingewiesen wird. Von der Aufnahme der Farbstoffe durch die verschiedenen Fasern*) kann man aber jetzt mit Sicherheit behaupten, daß es sich, soweit die Aufnahme in Betracht kommt, um Ad-

[3]) Beiträge z. Physiol. u. Path. **6**, 426 (1905).

sorptionserscheinungen handelt. Schon die älteren Versuche von v. Georgievics und Appleyard und Walker lehrten, daß für die Verteilung des Farbstoffs zwischen Faser und Flotte die oben erwähnte Adsorptionsformel gilt; neuere Versuche zeigten weiter, daß der Exponent $\frac{1}{p}$ identisch ist mit dem, der bei der Adsorption etwa durch Kohle beobachtet wurde, ja daß sogar die Reihenfolge, in der Farbstoffe durch Kohle einerseits, durch Seide-, Woll- und Baumwollfasern andererseits adsorbiert werden, quantitativ die gleiche ist. Daß bei der Fixierung der Farbstoffe auf der Faser noch chemische Einflüsse eine Rolle spielen, die mehr saure oder mehr basische Natur der Fasern, die Bildung von Kolloidkomplexen und dergleichen, steht außer Frage, ohne daß dadurch die Grunderscheinung der Adsorption verdeckt wird. Bei der Bedeutung, die das Färben der Zellbestandteile gewonnen hat, ist die Wichtigkeit einer genauen Kenntnis der Adsorptionserscheinungen auch für diese Fragen in die Augen springend.

Die praktisch einzigen physiologischen Erscheinungen, bei denen bisher an eine entschiedene Beteiligung der Adsorption gedacht worden ist, sind die Vorgänge der Agglutination, der Wechselwirkung von Toxinen und Antitoxinen usw.*) Zwar möchten Arrhenius und Madsen alle diese Erscheinungen als rein chemische Gleichgewichte auffassen, aber J. Bordet, K. Landsteiner, W. Nernst, W. Biltz, Craw u. a. heben wohl mit Recht eine Reihe von Punkten hervor, die für ein Vorherrschen von Oberflächeneinflüssen sprechen. Bei der Agglutination vor allem scheint mir die von Biltz zuerst näher entwickelte Auffassung einer Adsorption viel für sich zu haben. Der Agglutinationsvorgang besteht bekanntlich darin, daß, wenn man zu einer Suspension von Bakterien, z. B. Typhusbakterien in physiologischer Kochsalzlösung Agglutinin zusetzt, einem Stoff, den man aus dem Serum von Tieren gewinnt, die mit denselben Bakterien vergiftet waren, die Bakterien ausflockbar werden. Das Agglutinin verteilt sich hierbei zwischen der Lösung und den Bakterien, und zwar gilt eine Beziehung der Gestalt:

$$(\text{Agglutinin an Bakterien}) = \text{Konstante}\ (\text{Agglutinin in Lösung})^{2/3};$$

diese gleicht durchaus der Adsorptionsformel, wenn auch der Exponent etwas größer ist wie gewöhnlich. Gegen die Annahme von Arrhenius, daß hier ein chemisches Gleichgewicht vorliegt,

bei dem zwei Mole Agglutinin mit der konstanten Bakteriensubstanz unter Bildung von drei Molen einer Verbindung reagieren, spricht der Umstand, daß vorsichtig getötete Bakterien ein völlig gleiches Verhalten zeigen, und daß das Gleichgewicht sich in wenigen Minuten einstellt. Das gleiche läßt sich gegen die Annahme einer einfachen Verteilung nach dem Henry'schen Gesetze sagen; man müßte ja, um den gebrochenen Exponenten zu erklären, annehmen, daß in der Bakteriensubstanz zwei Mole Agglutinin in drei Mole eines anderen Stoffes zerfallen. Außer der Gestalt der Gleichung und der Schnelligkeit der Gleichgewichtseinstellung macht auch noch der außerordentlich kleine Temperatureinfluß eine Adsorption wahrscheinlich.

Man wendet oft ein, daß die Spezifität der Agglutininwirkung, d. h. die Tatsache, daß z. B. nur von Typhusbakterien gewonnenes Agglutinin auf Typhusbakterien einwirkt, durch eine rein chemische Wirkung allein erklärt werden könne. Es ist aber nicht einzusehen, warum eine chemische Wechselwirkung hindern sollte, daß die Verteilung des Agglutinins zwischen Lösung und Bakterien als eine Adsorption aufzufassen sei.

Wie aus Lösungen eines Salzes einer Farbbase Kohle und Fasern nicht das Salz, sondern die Base adsorbieren*), die an der Oberfläche noch eigentümliche Umwandlungen erfährt[4]), so könnte das adsorbierte Agglutinin an den Bakterienoberflächen, und zwar nur an den zugeordneten, chemische Veränderungen erleiden, welche die Spezifität der Wirkung bedingen.

Nicht zu vernachlässigen dürfte der Einfluß der Adsorption bei Reaktionsgeschwindigkeiten in heterogenen Systemen sein, wie sie ebenfalls in der organisierten Substanz reichlich vorkommen: sind ja doch alle Enzymreaktionen als solche anzusehen.

Die Nernst-Brunner'sche Theorie derartiger Reaktionen in ihrer einfachsten Form, die alles auf Diffusionsvorgänge zurückführen möchte, hat sich schon in vielen Fällen nicht als ausreichend erwiesen; es sei nur daran erinnert, mit welchem Glück Fink[5])

[4]) Siehe H. Freundlich u. G. Losev, Zeitschr. f. phys. Ch. 59, 284 (1907).

[5]) Die Kinetik der Kontaktschwefelsäure, Dissertation (Leipzig 1907); ferner auch M. Bodenstein u. Fink, Zeitschr. f. phys. Chem. 60, 1 (1907).

die Diffusion durch eine Schicht eines adsorbierten Stoffes eingeführt hat, um heterogene Reaktionen im Gasraum zu erklären. Daß entsprechende Erscheinungen bei der Katalyse des Wasserstoffperoxyds durch Platin und bei vielen im Typus so ähnlichen Enzymreaktionen vorliegen, scheint mir wenig zweifelhaft.

Bereits V. Henri[6]) hat auf die Rolle der Adsorption bei den letzteren hingewiesen; ich will aber hierauf nicht näher eingehen, da bisher kaum eine an Oberflächen verlaufende Reaktion in Lösungen unter Berücksichtigung der Adsorption gemessen worden ist*).

In den Kreis der Adsorptionserscheinungen wird man nun auch den physiko-chemischen Vorgang ziehen, dessen genaue Kenntnis für die Physiologie vor allem von Bedeutung wäre: die Quellung**). Denn daß die Grunderscheinung der Quellung darin besteht, daß Wasser an der großen Oberfläche der quellungsfähigen Stoffe adsorbiert wird, erscheint fraglos. Nur tritt hier eine neue Mannigfaltigkeit auf, die die Entwirrung der Vorgänge ungemein erschwert: während etwa bei der Adsorption von Wasser durch feinverteilte Kohle die Größe und Eigenschaften der festen Oberfläche nach der Berührung mit dem Wasser unverändert bleiben, treten bei einem quellungsfähigen Stoff unter den gleichen Umständen große Veränderungen auf. Einmal ist der amorph-feste, quellungsfähige Stoff nicht starr, sondern elastisch, die Größe seiner Oberfläche ändert sich daher bei der Adsorption; ferner ist er mehr oder minder geneigt, sich im gewöhnlichen Sinne zu lösen oder in eine hydrolytische Reaktion mit dem Wasser zu treten. Bedenkt man noch, daß manche dieser Vorgänge sehr langsam verlaufen, etwaige Gleichgewichte sich daher nur träge einstellen, so wird man verstehen, daß es zurzeit nicht möglich ist, die hier übereinanderlagernden Erscheinungen auseinanderzuschälen.

Den Einfluß der Elektrolyte auf die Quellung***) möchte ich aber doch nicht ganz übergehen. Es fällt da auf, daß die Bedeutung der Dissoziation anderen Eigentümlichkeiten gegenüber zurücktritt. Man findet z. B. bei der Quellung der Gelatine ein additives Verhalten der Ionen überhaupt, der Einfluß der Anionen überwiegt ziemlich ausgesprochen den der Kationen, und zwar benachteiligt,

---

[6]) Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 790 (1905).

um nur die wichtigsten zu nennen, das Sulfation die Quellung, während das Chlor-, Brom-, Jod-, Nitrat- und Rhodanidion in dieser Reihenfolge ansteigend sie begünstigen. Bei der großen Bedeutung der Quellungsvorgänge für die Organismen kann es nicht wundernehmen, daß man denselben Elektrolytwirkungen in zahllosen physiologischen Prozessen begegnet. R. Höber[7]) und K. Mayr[8]) haben neuerdings eine Reihe derartiger Fälle angeführt. Ich nenne nur den Einfluß der Salze auf Gerinnungsvorgänge, auf den Ruhestrom des Froschmuskels, auf die Färbbarkeit der sogenannten Nisslschollen und andere mehr.

Diese eigentümliche Ionenwirkung, die von der neueren Lösungstheorie noch nicht erklärt wird, findet sich bei einer Reihe von anderen, rein physiko-chemischen Erscheinungen wieder. So wird die Kompressibilität, die Lösefähigkeit, die innere Reibung des Wassers durch Elektrolytzusatz in ganz der gleichen Weise geändert. Diese Eigenschaft der Elektrolyte gewinnt noch — nebenbei bemerkt — dadurch an Interesse, als ihre Berücksichtigung wohl dazu berufen ist, die unwillkommenste Lücke der neueren Lösungstheorie auszufüllen: die Ungültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für die starken Elektrolyte. Es zeigt sich nämlich, daß, je weniger ein Salz die Kompressibilität und Lösefähigkeit des Wassers erniedrigt, je mehr es die Quellung begünstigt, es auch um so weniger vom Massenwirkungsgesetz abweicht und umgekehrt.

Die Frage nach der Quellbarkeit der Stoffe ist auch für die ganze bisherige Kolloidchemie von Bedeutung gewesen. Es ist ohne weiteres zu erwarten, daß sich Suspensionen quellbarer und daher mit dem Wasser in enge Wechselwirkung tretender Stoffe notwendig in sehr vielen Punkten von denen nicht quellbarer unterscheiden müssen und tatsächlich finden sich sehr wesentliche Unterscheidungsmerkmale etwa zwischen den kolloiden Lösungen von Kieselsäure, Wolframsäure, von Eiweißstoffen, Stärke und dergl. und denen der Metalle, Sulfide usw. Der ganze theoretische Meinungsaustausch auf dem Gebiet der Kolloidchemie in den letzten Jahren lief im

[7]) Pflüg. Arch. **106,** 599 (1905).

[8]) Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **7,** 548 (1906).

Grunde darauf hinaus, daß man, sei es, diese Verschiedenheit nicht berücksichtigte, sei es, sie scharf zu kennzeichnen suchte. Mir scheint die Unterscheidung W. B. Hardys[9]) in reversible und irreversible Sole, oder die A. Müllers[10]) in „Lösungen hochmolekularer Stoffe" und „Suspensionen feiner Teilchen", weit weniger charakteristisch als die Benennung „hydrophile Sole" für die Suspensionen quellbarer Stoffe, wie sie J. Perrin[11]) benutzt. Man könnte dann die Suspensionen nichtquellbarer Stoffe als „hydrophobe"*) bezeichnen[12]). —

Wohl das interessanteste und in Zukunft wichtigste Kapitel der Kapillarchemie dürfte das sein, bei dem die Oberflächenenergie mit der chemischen und elektrischen Energie in Wechselwirkung tritt. Leider ist hierüber nur wenig bekannt. Selbst bei dem bestuntersuchten Fall des Quecksilbers gegen wässerige Lösungen — also an einer Grenzfläche flüssig-flüssig — ist der funktionelle Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und elektrischem Potential im Gleichgewichtszustand noch nicht recht erklärt, geschweige denn, daß man etwas von den Aenderungen der Oberflächenspannung unter dem Einfluß von raschen Aenderungen des Potentials und dergl. wüßte. Ja das, was seit Jahren gesicherter Besitz schien, die Kenntnis des absoluten Nullpunktes des Potentials, ist durch die Untersuchungen J. Billiters**) etwas wankend geworden. Unter diesen Umständen muß ich mich in erster Linie begnügen, das kurz zu beschreiben, was man empirisch über die bestvertrauten kapillarelektrischen Vorgänge, die Ausfällung und die Emulgierung durch Elektrolyte, in Erfahrung gebracht hat.

Die seit langem bekannte Ausfällung kolloider Lösungen — und zwar handelt es sich in Folgendem vor allem um hydrophobe Sole — durch Elektrolyte geht in der Weise vor sich, daß auf Zusatz einer geringen Menge des Salzes zum Sol die suspendierten Teilchen sich zu größeren Flocken zusammenballen, die sich dann der Schwere folgend absetzen.

---

[9]) Zeitschr. f. phys. Chem. **33**, 326 (1900).
[10]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **36**, 340 (1903).
[11]) Journ. de chim. phys. **3**, 50 (1905).
[12]) Siehe Allgemeines üb. d. Einteilungsgrundsätze b. Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **1**, 291 u. 331 (1907).

Welche Ionen für die Fällung maßgebend sind, hängt zunächst von der Richtung ab, in der die suspendierten Teilchen unter dem Einfluß eines elektrischen Stromfeldes wandern*), eine Erscheinung, deren Theorie ich nicht näher besprechen will. Die meisten Stoffe wandern, wenn suspendiert, zum *positiven* Pol, nur einige Metallhydroxyde und basische Farbstoffe zum *negativen*; die Teilchen verhalten sich also wie negativ oder positiv geladen, und man unterscheidet dementsprechend *negative* oder *positive* Suspensionen. Bei sehr vielen Stoffen hängt die Wanderungsrichtung nur davon ab, ob die umgebende Flüssigkeit schwach *sauer* oder schwach *alkalisch* ist. Im ersten Fall verhalten sie sich wie *positiv*, im letzten wie *negativ* geladen.

Es hat sich nun gezeigt, daß bei der Fällung *negativer* Suspensionen die Eigenschaften der *Kationen* maßgebend sind, für die *positiver* die der *Anionen*, und zwar spielt die Wertigkeit eine wichtige Rolle.

Tabelle II. As_2S_3-Sol (negativ).

Salz	Fällungswert (Millimol. i. L.)	Salz	Fällungswert (Millimol. i. L.)
KCl	49,5	$CaCl_2$	0,649
$\frac{K_2SO_4}{2}$	65,6	$BaCl_2$	0,691
		$UO_2(NO_3)_2$	0,642
$\frac{H_2SO_4}{2}$	30,1	$MgSO_4$	0,810
Anilinchlorid	2,52	$Al(NO_3)_3$	0,0982
Morphiumchlorid	0,425		

Tabelle III. Pt-Sol (negativ).

Salz	Fällungswert	Salz	Fällungswert
KCl	2,2	$BaCl_2$	0,058
		$UO_2(NO_3)_2$	0,065
$\frac{H_2SO_4}{2}$	0,24		
		$Ba(OH)_2$	0,058
NaOH	130		
		$\frac{Al_2(SO_4)_3}{2}$	0,013

Tabelle IV. $Fe(OH)_3$-Sol (positiv).

Salz	Fällungswert (Millimol. i. L.)	Salz	Fällungswert (Millimol. i. L.)
$NaCl$	9,25	K_2SO_4	0,204
$\frac{BaCl_2}{2}$	9,64	Tl_2SO_4	0,219
		$MgSO_4$	0,217
HCl	ca. 400		
		H_2SO_4	ca. 0,5
$\frac{Ba(OH)_2}{2}$	0,420		

Tabelle V. $Fe(OH)_3$-Sol (positiv).

Salz	Fällungswert[13]	Salz	Fällungswert
$NaCl$	300	Na-Benzoat	32
Na-Azetat	33	$\frac{Na_2SO_4}{2}$	1,5

In den vorangehenden Tabellen[14]) sind die Elektrolytkonzentrationen angegeben, die imstande sind, unter vergleichbaren Versuchsbedingungen eine Suspension vollständig auszufällen, und zwar einmal für zwei negative Suspensionen — eine kolloide Lösung von Arsentrisulfid und von Platin — einmal für eine positive — eine kolloide Lösung von Ferrihydroxyd. Man sieht, wie beim Arsentrisulfid und Platin Kaliumchlorid und Kaliumsulfat praktisch gleich wirken, Bariumchlorid und Magnesiumsulfat etwa fünfzigmal stärker, noch stärker Aluminiumsulfat, während beim Ferrihydroxydsol Kaliumchlorid und Bariumchlorid gleich stark wirken, etwa ebensovielmal stärker Kaliumsulfat und Magnesiumsulfat. Neben der Wertigkeit kommt bei den Metallen, die edler als Wasserstoff sind, ihre Stellung in der Spannungsreihe in Betracht; ich habe sie hier nicht angegeben, weil die betreffenden Messungen wenig zuverlässig*) sind. Das hervorstechende und gegensätzliche Verhalten von Wasserstoff- und Hydroxylion — bei

[13]) Diese Werte stammen von S. E. Linder und H. Picton (Trans. of the Chem. Soc. 1905, 1928–1929) und sind nach einer anderen, relative Werte gebenden Methode gewonnen.

[14]) Nach H. Freundlich, Koll.-Zeitschr. 1, 321 (1907).

einem negativen Sol fällt Wasserstoffion beträchtlich stärker als es seiner Wertigkeit entspricht, Hydroxylion viel schwächer, während es bei einem positiven Sol gerade umgekehrt ist — läßt sich nicht übersehen und besonders wichtig ist die stark fällende Wirkung organischer Kationen bei negativen, organischer Anionen bei positiven Solen. Damit ist die Mannigfaltigkeit dieses Vorgangs noch nicht erschöpft. Dynamische*) Erscheinungen spielen eine Rolle dabei, was daraus hervorgeht, daß man nicht denselben Fällungsgrad eines Sols erzielt, wenn man den fällenden Elektrolyten schnell oder langsam zur Lösung gibt.

So mannigfaltig und merkwürdig der Einfluß der fällenden Ionen ist, so gering ist der der suspendierten Substanz. Man erhält praktisch dieselbe Folge der Fällungswerte, mag man mit einer Suspension von groben Quarzteilchen, mit einer Mastixemulsion, mit kolloiden Lösungen von Platin, Arsentrisulfid oder Berlinerblau arbeiten.

Spricht dies alles schon stark dafür, daß es sich um eine rein**) elektrokapillare Erscheinung handelt, so wird dies noch dadurch wahrscheinlicher, daß der einzige rein physiko-chemische Vorgang, der denselben Gesetzen zu gehorchen scheint, die Beeinflussung der Elektroendosmose des Wassers durch Elektrolyte ist. Unter Elektroendosmose versteht man bekanntlich die Erscheinung, daß bei der Elektrolyse von Wasser mit einem dazwischen geschalteten, wasserunlöslichen Diaphragma eine Ueberführung des Wassers, sei es zum positiven oder zum negativen Pol erfolgt, und zwar hängt die Wanderungsrichtung bei den weitaus meisten Stoffen, aus denen das Diaphragma bestehen kann, nur davon ab, ob die Flüssigkeit ganz schwach sauer oder ganz schwach alkalisch ist. Während nun die rein physikalische Seite des Phänomens, die Abhängigkeit von Querschnitt und Länge des Diaphragmas, von der elektromotorischen Kraft usw. durch die von Helmholtz hierauf angewandte Theorie der elektrischen Doppelschicht quantitativ erklärt wird, ist die chemische Seite noch recht dunkel. Es zeigen sich nämlich genau dieselben Ioneneinflüsse, wie beim Fällen kolloider Lösungen. Kleine Elektrolytzusätze zerstören die Elektroendosmose, und zwar wirken auf ein positiv geladenes Diaphragma, also auf ein nach dem positiven Pol wanderndes Wasser, nur die Anionen ein, nach Maßgabe ihrer

Wertigkeit usw., auf ein negativ geladenes nur entsprechend die Kationen. Ich habe aus den Versuchen J. Perrins[15]), dem wir die größten Fortschritte auf diesem Gebiet verdanken, die wenigen herausgesucht, die eine Berechnung gestatteten und in den Tabellen VI und VII vereinigt.

Tabelle VI*)

Durch OH' negativ geladenes Diaphragma aus Karborundum.

Salz	Konzentration (Millimol. i. L.), welche die elektroendosmotisch übergeführte Wassermenge auf die Hälfte ihres ursprüngl. Wertes herabsetzt.
$NaBr$	50[16])
$Ba(NO_3)_2$	2
$La(NO_3)_3$	0,1

Tabelle VII

Durch $H^{\cdot}$ positiv geladenes Diaphragma aus Chromchlorid.

Salz	Konzentration
KBr	60
$MgSO_4$	1
$K_3Fe(CN)_6$	0,1

Mir scheint, daß eine Theorie, der es gelingt, allgemein die Zerstörung einer elektrischen Doppelschicht durch Elektrolyte zu erklären, mit einem Schlage die Erscheinungen bei der Elektroendosmose, den Strömungsströmen und der Ausfällung kolloider Lösungen erklären wird.

Wenn man auch noch weit von einer gutgeprüften, alles umfassenden Theorie dieser Vorgänge entfernt ist, so haben sich doch letzthin manche Fingerzeige ergeben, daß auch hier die Adsorption**) eine gewichtige Rolle spielt, und daß ihre Berücksichtigung manches aufklärt. Es ist durchaus einleuchtend, daß zur Zerstörung der

[15]) Journ. de Chim. phys. **2**, 601 (1904).

[16]) Die Zahlen sind nur als ganz grobe Schätzungen anzusehen; einmal sind die Messungen selbst vielleicht einigen Bedenken ausgesetzt, dann aber sind die Versuche nicht unter völlig vergleichbaren Verhältnissen ausgeführt. Es war nur für das $La(NO_3)_3$ die Konzentrationsfunktion gemessen; unter der Annahme, daß die anderen Salze eine ähnliche haben, wurde auf die Konzentration extrapoliert, die die übergeführte Wassermenge auf die Hälfte herabsetzt.

Doppelschicht entgegengesetzt geladene Ionen an die Wand gelangen müssen, und daß die Zerstörung sich bei um so geringeren Konzentrationen vollzieht, je stärker das Ion adsorbiert wird. Die entschiedene Wirksamkeit der organischen Kationen und Anionen läßt sich so auf ihre starke Adsorbierbarkeit zurückführen, und auch die auf den ersten Blick schwer einzureihende Verschiedenheit der Fällungswerte (bez. der die Elektroendosmose gleich stark beeinflussenden Konzentrationen) wird durch die Gestalt der Adsorptionskurve (Fig. 1) verständlich. Man erkennt ohne weiteres, daß die c-Werte sehr weit auseinander liegen müssen, damit die $\frac{x}{m}$-Werte sich nur um weniges unterscheiden. Sollte es aus hier nicht zu entwickelnden Gründen nötig sein, daß für ein-, zwei- und dreiwertige Ionen sich die $\frac{x}{m}$-Werte wie 1 zu $^1/_2$ zu $^1/_3$ verhalten, so erhält man für die entsprechenden Konzentrationen in der Lösung (also für c) Werte, die quantitativ so weit auseinanderliegen wie die Fällungskonzentrationen.

Dies alles gewinnt noch dadurch an Interesse, daß sich bei einer ganzen Reihe physiologischer Vorgänge auffallend ähnliche Ionenwirkungen finden.

Tabelle VIII

Typhusagglutininbakterien (negative Suspension).

Salz	Elektrolytschwelle (Millimol. i. L.)	Salz	Elektrolytschwelle (Millimol. i. L.)
$NaCl$	25		
$\frac{Na_2SO_4}{2}$	50	$\frac{Al_2(SO_4)_3}{2}$	0,09
$CaCl_2$	2,3		
$BaCl_2$	2,5		
$MgSO_4$	1,3		

Wohlbekannt ist das Verhalten der Aufschlämmungen von sogenannten Agglutininbakterien, d. h. solchen Bakterien, die, wie oben erwähnt, mit Agglutinin beladen sind. Werden sie nach geeigneter Vorbehandlung in Wasser suspendiert, so werden sie nach den gleichen Gesetzen, wie andere Suspensionen, durch

Elektrolyte gefällt, wie aus der umstehenden, von H. Bechhold[17]) für Typhusbakterien angegebenen Tabelle zu erkennen ist; die Zahlen bedeuten die Elektrolytschwelle, d. h. die Konzentration, die zur Fällung unter bestimmten Versuchsbedingungen grade noch ausreicht.

Es sei nur noch erwähnt, daß auch hier die Anionen in ihrem Einfluß zurücktreten und daß zeitliche, dynamische Vorgänge eine unverkennbare Rolle spielen.

Auch unter den besonders von J. Loeb und seinen Schülern verfolgten physiologischen Elektrolytwirkungen*) finden sich solche, die ähnlichen Gesetzen gehorchen; ich möchte ein Beispiel herausgreifen, das mir besonders zuverlässig erscheint und bei dem störende Nebeneinflüsse etwas zurücktreten. R. S. Lillie[18]) beobachtete, daß die Cilien der Larve eines Ringelwurmes Arenicola durch Natriumion rasch verflüssigt und zerstört werden. Während die Gegenwart beliebiger Anionen bei diesem Vorgang so gut wie nichts ausmacht, haben die Kationen einen ausgesprochen entgiftenden Einfluß, und zwar liegt das Optimum dieser Wirkung für die zweiwertigen Kationen der Leichtmetalle zwischen 1 und 10 Millimol im Liter, während es für die dreiwertigen zwischen ein hundertstel und ein zehntel Millimol im Liter liegt. Die Kationen der Schwermetalle üben oft besondere Giftwirkungen aus, doch ließ sich daneben ein entgiftender Einfluß nicht verkennen, und zwar ordneten sie sich danach ungefähr wie in der Spannungsreihe. Das Wasserstoffion zeichnete sich wieder durch seine ungewöhnlich starke Wirkung aus. Der Parallelismus mit dem Verhalten bei der Fällung der Sole und der Aufhebung der Elektroendosmose ist wohl deutlich genug.

Es ist nun von großer Wichtigkeit, daß einigen Ionen neben der fällenden Wirkung eine suspendierende zukommt, d. h. sie sind befähigt, die Beständigkeit gewisser Suspensionen zu erhöhen. Bei negativen Suspensionen scheint das Hydroxylion**) allgemein dazu imstande zu sein. So werden feinverteilte Kohle und andere Stoffe durch schwaches Alkali derart suspendiert, daß sie sich statt nach Minuten erst nach Wochen völlig absetzen und

[17]) Zeitschr. f. physik. Chem. **48**, 406 (1904).

[18]) Amer. Journ. of Physiol. **10**, 433 (1904).

Bredig lehrte schon, daß ein geringer Gehalt an Hydroxylion die kolloiden Metallösungen beständiger mache. Man kann übrigens diese Wirkung aus den in Tabelle III angegebenen Fällungswerten für die Platinlösung ersehen. Durch den Einfluß des Hydroxylions wird bei dem sehr schwach fällenden Natriumion die Fällungskonzentration stark erhöht, während sich bei dem energisch fällenden Bariumion dieser Einfluß verwischt. Da aber eben bei einer größeren Konzentration das notwendig gleichzeitig anwesende Kation fällend wirkt, so muß ein Optimum des suspendierenden Einflusses der Alkalien entstehen, das auch vorhanden ist.

Daß für positive Suspensionen das Wasserstoffion die entsprechende Rolle übernehmen wird, läßt sich aus den Fällungswerten für Eisenhydroxyd mit der größten Wahrscheinlichkeit voraussehen.

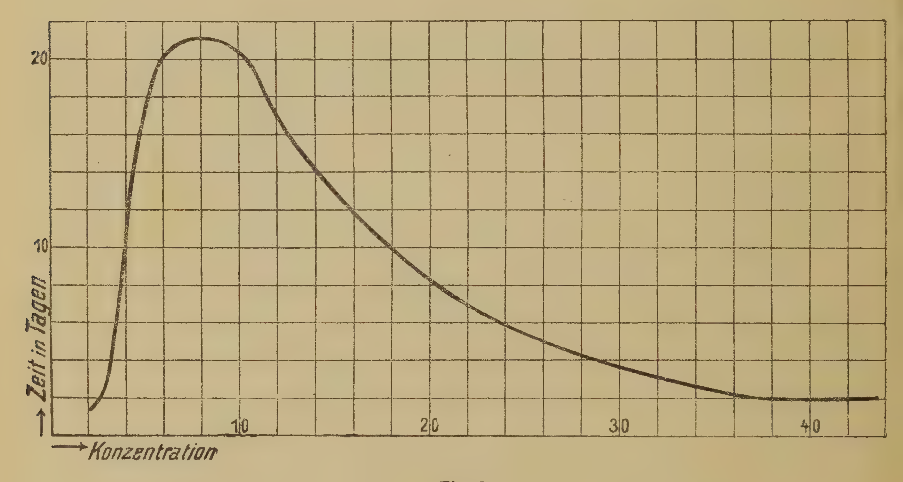


Fig. 3

Von anderen Stoffen, die bei negativen Suspensionen in diesem Sinne wirken, sind noch die Mehrzahl der Anionen organischer Säuren zu nennen; ganz besonders zeichnet sich in dieser Hinsicht das Ion der Pikrinsäure aus, das in kleinen Konzentrationen feinverteilte Kohle und andere Stoffe sehr ausgesprochen suspendiert. Da das Wasserstoffion stark fällend wirkt, so genügt eine nur wenig höhere Konzentration, um diesen Einfluß in den Vordergrund zu schieben, und es entsteht so ein sehr auffallendes Optimum,

wie es die in Fig. 3 dargestellte Kurve zeigt[19]); ihre Abszissen sind die Konzentrationen der Pikrinsäurelösung, ihre Ordinaten die Zeit in Tagen bis zur völligen Klärung. Man sieht, daß in dem kleinen Konzentrationsbereich von 0 bis 43 Millimol im Liter ein und derselbe analytisch gegebene Stoff erst suspendierend, dann fällend wirkt, dank dem Umstand, daß seine Ionen entgegengesetzte Funktionen ausüben.

Physiologische Parallelerscheinungen lassen sich eine Reihe anführen, worauf schon G. Bredig hingewiesen hat. Jakobson[20]) beobachtete zuerst, daß die Wirkung vieler Enzyme durch kleine Alkalikonzentrationen begünstigt, durch größere gestört wird. Auch hier also ein Optimum des Alkalieinflusses in einem engen Konzentrationsbereich. Ein analoges Optimum fand R. S. Lillie[21]) für das Wachstum der obenerwähnten Larven von Arenicola bei Gegenwart von Alkali.

Ein ähnliches Spiel und Widerspiel von Fällung und Suspendierung hat man nun bei der Einwirkung negativer und positiver Sole aufeinander, und die Mannigfaltigkeit wird noch dadurch erhöht, daß hier noch die Verschiedenheiten von hydrophilen und hydrophoben Suspensionen in der auffälligsten Weise zutage treten. Was für bunte Erscheinungen gar auftreten müssen, wenn noch Elektrolyte auf Gemische von Kolloiden einwirken, brauche ich nur anzudeuten. Um solche Erscheinungen handelt es sich aber bei fast allen physiologischen Vorgängen, ganz abgesehen von rein chemischen Veränderungen. Dies Gebiet ist bekanntlich neuerdings von H. Bechhold, B. H. Buxton, V. Henri u. a. sehr eingehend bearbeitet worden, es würde aber viel zu weit führen, wenn ich es hier besprechen wollte.

Ich möchte vielmehr zum Schluß nur einige Beziehungen allgemeiner Art kurz streifen.

Der große Unterschied zwischen den Maschinen unserer Technik und den maschinellen Einrichtungen der organisierten Welt ist wohl auffallend genug. Unsere wichtigsten Motore sind die Dampfmaschine, der Explosionsmotor und der Elektromotor, mit denen

[19]) H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. **57**, 462 (1906).
[20]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **16**, 349 (1891).
[21]) Amer. Journ. of Physiol. **7**, 25 (1902).

wir die chemische Energie der Kohle, die kinetische der Wasserfälle mit Hilfe der Spannkraft der Gase oder auf elektromagnetischem Wege zur mechanischen Tätigkeit verwenden. Alle diese Motore erfordern aber schwere Massen und große Räume. Für die Natur liegt offenbar ein Zwang vor, in sehr kleinen Räumen und mit einem leichten Material arbeiten zu müssen. Die chemische Energie bleibt auch jetzt die geeignetste Ausgangsenergie; denn keine andere ermöglicht es so, selbst im kleinsten Raum die größten Potentialunterschiede nebeneinanderzusetzen und je nach Bedarf durch Katalysatoren den Ausgleich mit beliebiger Geschwindigkeit erfolgen zu lassen.

Aber mit der chemischen Energie allein läßt sich keine Maschine bauen, denn im homogenen System verlaufen chemische Reaktionen ohne Trägheit, mit unendlich großer Reibung. Periodische Vorgänge sind unmöglich*); ohne periodische Vorgänge lassen sich aber keine Maschinen denken. Die einem unendlich großen Reservoir entströmende chemische Energie würde in einem asymptotisch verlaufenden Vorgang mehr oder minder rasch vernutzt werden.

Nun verwendet aber der Organismus im ausgedehntesten Maße periodische chemische Vorgänge. Alles, was man unter Assimilation und Dissimilation zusammenfaßt, ist ja der Ausdruck periodischer, chemischer Reaktionen. Diese werden aber nur möglich, weil die physiologischen Vorgänge in einem heterogenen Systeme verlaufen, weil Oberflächeneinflüsse eine Rolle spielen. Man kennt ja zurzeit nur wenige, nicht im Organismus verlaufende, periodische, chemische Reaktionen, diese wenigen verlaufen aber, wie notwendig, an Grenzflächen. So die periodische Auflösung passiven Eisens, passiven Chroms, so die neuerdings von G. Bredig untersuchte periodische Kontaktkatalyse des Wasserstoffperoxyds an Quecksilberoberflächen.

Die Einführung der Oberfläche bedingt also zunächst überhaupt die Möglichkeit, im kleinen Raum periodisch-chemische Vorgänge herzustellen. Aber noch ein weiterer, wichtiger Vorteil wird durch die Einführung der Oberflächenenergie erzielt. Während der Intensitätsfaktor der chemischen Energie, das chemische Potential, natürlich auch im kleinsten Raum voll zur Geltung kommen

kann, ist es mit ihrem Kapazitätsfaktor schlechter bestellt, denn er ist ja der Stoffmenge proportional; will man also hier stark variieren, so gelangt man wieder in das Gebiet der großen Masse. Grade umgekehrt steht es mit der Oberflächenenergie. Ihr Intensitätsfaktor, die Oberflächenspannung, ändert sich allerdings nur in einem kleinen Bereich. Aber der Kapazitätsfaktor, die Oberflächengröße, gestattet auch im kleinsten Raum die allergrößte Veränderlichkeit; man braucht nur daran zu denken, daß ein zehntel Gramm einer kolloid gelösten Substanz von einer Dichte von etwa 1, deren Teilchen einen Radius von ein milliontel Zentimeter haben — dies ist nach den Beobachtungen H. Siedentopfs und R. Zsigmondys die Größenordnung vieler Kolloidteilchen — eine Oberfläche von etwa 100 qm bedeutet. Je nachdem der Stoff suspendiert oder gefällt wird, verändert sich diese Größe außerordentlich stark, ent-entsprechend verändern sich Grad und Geschwindigkeit der durch ihn verursachten oder katalysierten Reaktionen*).

Noch erhöht wird diese Wirksamkeit der Oberfläche durch die Adsorptionserscheinungen, die, wie ich schon sagte, im allgemeinen notwendig auftreten müssen. Denn, wie man aus Fig. 1 ersieht, besteht gerade das Charakteristische derselben darin, daß sehr kleinen Mengen in der Lösung, bez. kleinen Mengen eines gelösten Stoffes überhaupt, große an der Oberfläche entsprechen. So gelingt es einen Stoff, mag er noch so spärlich vorhanden sein, zur Wirksamkeit zu bringen, und die Variationsmöglichkeit wird in das Gebiet kleiner Stoffmengen hinein außerordentlich weit ausgedehnt. Wenn man bedenkt, daß nach A. Titoff noch 10^{-10} g Kupferion im Kubikzentimeter auf die Oxydation des Natriumsulfits deutlich beschleunigend wirkt, daß prinzipiell noch kleinere Konzentrationen eines katalytisch wirkenden Stoffes durch Adsorption an einer Oberfläche in dies Konzentrationsgebiet gebracht werden können, so läßt sich begreifen, wie ausgedehnt dieser Bereich ist, und wie kleine Aenderungen in der Oberflächengröße und im Grad der Adsorption sich wider jedes Erwarten vergrößert widerspiegeln können.

Ein weiterer Vorteil, der die Regulierbarkeit, Biegsamkeit und Empfindlichkeit der maschinellen Einrichtungen der organisierten Welt stark erhöht, ist natürlich noch das Auftreten der kapillarelektri-

schen Erscheinungen an den Grenzflächen. Sie ermöglichen ein solches gegensätzliches Verhalten von Anion und Kation, das zu den erwähnten eigentümlichen Optimumerscheinungen in einem kleinen Bereich geringer Konzentrationen führt. Ich brauche kaum auszumalen, wie auf Grund eines Verhalten ähnlich dem der Pikrinsäure gegen Kohle eine sonst aperiodisch verlaufende Bildung und Zersetzung der Pikrinsäure in eine periodische verwandelt werden könnte.

Die Einführung der Oberflächen und Oberflächenenergie begünstigt also im höchsten Grade die Verwendung kleiner Mengen, kleiner Räume, beansprucht keine schweren Massen und gestattet so die Entstehung der Quellungs- und Kapillarelektromotore der Organismenwelt.

Ich bin vielleicht in den vorangehenden Darlegungen optimistischer geworden, als es der experimentelle Stand unserer Kenntnisse auf diesem Gebiete eigentlich zuläßt, und ich zweifle nicht daran, daß beim weiteren Eindringen es so gehen wird, wie es auch sonst beim wissenschaftlichen Fortschreiten geht: wenn man den Gipfel erstiegen, ist der Himmel nicht näher, nur der Horizont hat sich erweitert. Aber ich glaube, daß es sich hier um ein Gebiet handelt, welches große Fortschritte bringen wird; denn es trägt die Kennzeichen all solcher Gebiete an sich. Es werden Vorgänge und Eigenschaften, die bisher, sei es als zu unbedeutend, sei es als zu verwickelt, vernachlässigt wurden, gesichtet, zerlegt und in den Kreis der Erfahrung hineingezogen.

ANHANG

Seite 6, Zeile 8 von unten: Daß die starke Oberflächenentwicklung „ausschließlich“ die besonderen Eigentümlichkeiten der Sole und Gele bedinge, dürfte eine etwas zu einseitige Behauptung sein. Der Umstand, daß der feinverteilte Stoff in einer großen Mehrzahl von Fällen amorph-fest ist, spielt doch eine wichtigere Rolle, als angenommen wurde (siehe auch S. 7, Z. 11 von oben). Es ist nicht nur von Bedeutung, daß der amorph-feste Stoff gegenüber dem kristallinischen instabil ist und in diesen sich umzuwandeln bestrebt ist, womit z. B. die Veränderlichkeit kolloider Lösungen, das sogenannte Altern, zusammenhängt. Es kommt noch hinzu, daß im allgemeinen amorph-feste Stoffe sehr viel stärker Gase und andere gelöste Stoffe adsorbieren als kristallinische Stoffe[1]), und dies bedingt wiederum, daß der feste, feinverteilte Stoff in Solen und Gelen meist von Adsorptionsschichten umgeben sein wird. Diese vermindern nun ferner die Kristallisationsgeschwindigkeit[2]), hemmen also das Zusammentreten der kleinen Teilchen zu größeren Kristallen und erhöhen so die Beständigkeit der Sole und Gele. Der amorph-feste Zustand ist demgemäß für die kolloiden Systeme von beträchtlicher Wichtigkeit und eng mit ihnen verknüpft.

In welchem Verhältnis der amorph-feste Zustand zum kristallinischen steht, darüber herrscht noch nicht völlige Einigkeit und Klarheit. Eine große Zahl von Forschern teilt die auf S. 7

---

[1]) Siehe A. Stock, F. Gomolka und H. Heynemann, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **40**, 532 (1907). Sv. Odén, Der kolloide Schwefel, Nov. Act. Reg. Soc. Scient. Upsal. Ser. IV, Vol. 3, Nr. 4 (1913), 178. H. Freundlich und H. Schucht, Zeitschr. f. phys. Chem. **85**, 660 (1913).

[2]) Siehe R. Marc und W. Wenk, Zeitschr. f. phys. Chem. **68**, 104 (1909). R. Marc, ebendort **73**, 685 (1910); **79**, 71 (1912).

oben wiedergegebene Ansicht, daß amorph-feste Stoffe unterkühlte Flüssigkeiten von großer Zähigkeit sind; wie bei einer Flüssigkeit hätten also die Moleküle eine regellose Verteilung und Bewegungsrichtung, während bei einem kristallinischen Stoff eine bestimmte Anzahl von Molekülen in fester, charakteristischer Lagerung zueinanderstehen, und eine gewisse Mindestzahl nötig ist, um einen kleinsten Kristall zu bilden. Demgegenüber stehen einige Forscher[3]) auf dem Standpunkt, daß bereits das Einzelmolekül als kleinster Kristall anzusehen sei, und sie verwischen so weitgehend den Unterschied zwischen flüssigem, amorph-festem und kristallinischem Zustand; sie fordern demgemäß auch einen kritischen Punkt festflüssig und betrachten die anisotropen Flüssigkeiten (sogenannten flüssigen Kristalle) als Beweis für ihre Anschauung.

Zurzeit sprechen weitaus die meisten experimentellen Tatsachen zugunsten der ersten Ansicht: Man hat auch unter den äußersten Bedingungen keinen kritischen Punkt festflüssig finden können[4]), und das Verhalten der anisotropen Flüssigkeiten läßt sich sehr zweckmäßig auf Grund der Boseschen Schwarmtheorie[5]) erklären.

Es kann also zunächst die auf S. 7 ausgesprochene Ansicht über die Natur des amorph-festen Zustandes durchaus aufrecht erhalten werden.

Seite 6, Zeile 5 von unten: Unsere Kenntnisse von der Struktur der Gele hat sich dank der Untersuchungen von R. Zsigmondy[6]) und seinen Mitarbeitern sehr vertieft. Sie haben durch ultramikroskopische Versuche gezeigt, daß die von O. Bütschli beobachtete Struktur keineswegs die letzte, entscheidende ist, sondern daß die Gele eine überaus feine, meist amikroskopische Struktur haben. Sie kommen weiter zum Ergebnis, daß eine wabige Struktur weniger wahrscheinlich ist als eine „teigige"; d. h. es

[3]) Vor allem O. Lehmann und P. P. v. Weimarn.

[4]) Siehe z. B. P. W. Bridgeman, Zeitschr. f. anorg. Chem. **77**, 377 (1912).

[5]) E. Bose, Phys. Zeitschr. **9**, 708 (1908); **10**, 32, 230 (1909); **12**, 60 (1911). W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 707 (1910). Ch. Mauguin, Compt. rend. **152**, 1680 (1911). H. v. Wartenberg, Phys. Zeitschr. **12**, 837, 1230 (1911).

[6]) R. Zsigmondy, Zeitschr. f. anorg. Chem. **71**, 356 (1911). W. Bachmann, ebendort **73**, 125 (1911). R. Zsigmondy und W. Bachmann, Koll.-Zeitschr. **11**, 145 (1912).

handelt sich nicht um feste, etwa amikroskopisch dünne Zellwände, die amikronische Flüssigkeitströpfchen umschließen, sondern um feste, amikronische Körnchen, die durch amikroskopisch dünne Flüssigkeitshäute getrennt sind. R. Zsigmondy hat in eindringenden Betrachtungen entwickelt, wie sich auf Grund dieser Struktur die von J. M. van Bemmelen so ausführlich untersuchten Wässerungs- und Entwässerungserscheinungen der Gele erklären lassen.

Seite 8, Zeile 4 von unten: Trotz der umfangreichen Untersuchungen der letzten Jahre ist über die einfachsten Beziehungen der Oberflächenspannung zu anderen Energiearten immer noch wenig bekannt. So fehlt z. B. eine theoretisch begründete Gleichung, die die auf S. 11—12 besprochene Oberflächenspannungskonzentrationskurve wiedergibt (Fig. 2), bei der die Oberflächenspannung durch kleine Mengen gelöster Stoffe stark erniedrigt wird; es fehlt sogar eine gut stimmende, empirische Formel dafür[7]. Ferner gilt die von J. W. Gibbs aufgestellte Gleichung, welche die auf S. 10 erwähnte Beziehung zwischen Adsorption und Oberflächenspannung darstellt, nur unter sehr beschränkten Voraussetzungen; eine von allgemeinerer Gültigkeit ist nicht bekannt. Eine Folge hiervon ist, daß wir nur empirische Gleichungen haben, die die Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Konzentration ausdrücken (siehe S. 9).

Seite 9 und folgende: Unsere Kenntnisse von der Adsorption haben sich letzthin in mannigfacher Weise erweitert. Vor allem hat sich auf Grund der Arbeiten von G. C. Schmidt[8]) und R. Marc[9]) ergeben, daß die in Fig. 1 dargestellte und durch die Gleichung

$$\frac{x}{m} = \alpha c^{\frac{1}{p}}$$

wiedergegebene Beziehung zwischen adsorbierter Menge und Kon-

7) Siehe H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1909), 65.

8) G. C. Schmidt, Zeitschr. f. physik. Chem. **74**, 689 (1910); **77**, 641 (1911); **78**, 667 (1912).

9) R. Marc, Zeitschr. f. physik. Chem. **75**, 710 (1911); **76**, 65 (1911); **81**, 641 (1913).

zentration, die sogenannte Adsorptionsisotherme, nicht von der allgemeinsten Gültigkeit ist. Es hat sich vielmehr gezeigt, daß mit wachsender Konzentration schließlich ein konstanter Grenzwert für die adsorbierte Menge, ein sogenannter Sättigungszustand erreicht wird (siehe Fig. 4, in der die Ordinate s dieser Sättigung entspricht). Von den verschiedenen Formeln, die man zur Darstellung des gesamten Verlaufs der Adsorptionsisotherme versucht hat, kann bisher keine als völlig zweckmäßig bezeichnet werden. Da man fast in der Mehrzahl der Fälle die Sättigung nicht erreicht, darf man unbedenklich bei niederen Konzentrationen die ältere Gleichung für die Adsorptionsisotherme verwenden.

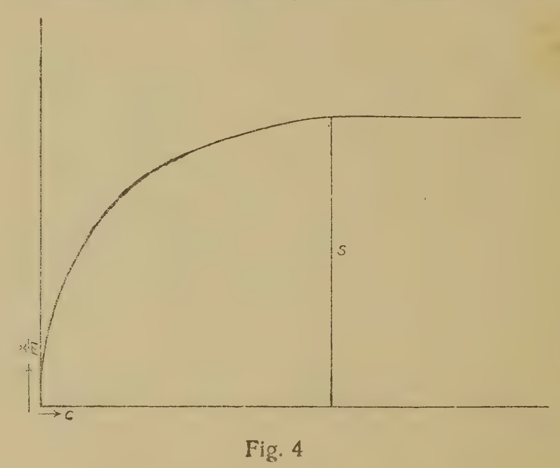


Fig. 4

In der Darstellung auf S. 9 u. folg. wird ohne Einschränkung angenommen, daß die Adsorption nichts anderes ist als die von der Thermodynamik geforderte Verdichtung eines gelösten Stoffes an einer Grenzfläche nach Maßgabe seines Einflusses auf die Grenzflächenspannung. Es muß zugestanden werden, daß diese Anschauung noch nicht allgemeine Anerkennung gefunden hat; es gibt eine Reihe Forscher, die die Adsorption als eine gewöhnliche chemische Verbindung oder als die Bildung einer festen Lösung des adsorbierten Stoffes im Adsorbens ansehen.

Ich möchte aber betonen, daß sich in den letzten Jahren die Gründe gegen die Auffassung als chemische Verbindung oder feste Lösung einerseits, zugunsten der Oberflächenverdichtung andererseits nur vermehrt haben. Es seien kurz folgende Punkte hervor-

gehoben. Bei der Adsorption der Gase, die in jeder Hinsicht der Adsorption in Lösung gleicht, findet man, daß die Edelgase, wie Argon, in ganz normaler Weise, d. h. entsprechend der Leichtigkeit, mit der sie sich verdichten lassen, auch adsorbiert werden (Miß J. Homfray[10]), obwohl von ihnen sonst keine chemische Verbindung bekannt ist; dies spricht stark gegen eine rein chemische Auffassung der Adsorption. Gegen die Bildung einer festen Lösung spricht nach wie vor besonders die Schnelligkeit, mit der der adsorbierte Stoff vom Adsorbens aufgenommen und abgegeben wird. Allerdings bestehen bemerkenswerte Beziehungen zu der Löslichkeit des adsorbierten Stoffes im Adsorbens[11]), aber dies ist auch nach der Oberflächenverdichtungstheorie zu erwarten[12]). Zugunsten dieser letzteren ist anzuführen, daß der Verlauf der Adsorptionsisotherme völlig dem entspricht, den man auf Grund der Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der Konzentration erwarten sollte, erst recht, wenn man die Sättigung mitberücksichtigt. Ferner konnte W. A. Patrick[13]) zeigen, daß eine Reihe sehr verschiedener Stoffe (Neufuchsin, Pikrinsäure, Salizylsäure und Merkurosulfat) in dieser Folge die Grenzflächenspannung des Quecksilbers gegen Wasser zunehmend stärker erniedrigen, und daß sie in der gleichen Folge von feinzerstäubtem Quecksilber aufgenommen werden; die Abhängigkeit der aufgenommenen Menge von der Konzentration glich durchaus der Adsorptionsisotherme.

Es besteht also offenbar ein enger Zusammenhang zwischen der Beeinflussung der Grenzflächenspannung durch gelöste Stoffe und ihrer Adsorption[13]). Die Darstellung auf S. 9 u. folg. braucht demgemäß nicht eingeschränkt zu werden, man darf vielmehr hoffen, daß es im Laufe der nächsten Zeit gelingen wird, diesen Zusammenhang quantitativ zu fassen.

---

[10]) J. Homfray, Zeitschr. f. physik. Chem. **74**, 129 (1910).

[11]) Siehe z. B. W. Reinders und D. Lely, Koninkl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **21**, 341 (1912). W. Reinders, Koll.-Zeitschr. **13**, 96 (1913). G. v. Georgievics, Zeitschr. f. physik. Chem. **84**, 353 (1913).

[12]) Es besteht z. B. eine Antibasie zwischen der Löslichkeit organischer Stoffe, die untereinander verwandt sind, in Wasser und ihrer Oberflächenaktivität (s. S. 34, Anmerk. zu S. 10, Z. 22 von oben); von der letzteren hängt aber die adsorbierte Menge ab.

[13]) Siehe eine demnächst erscheinende Untersuchung von W. A. Patrick.

Selbstverständlich soll hierdurch nicht gesagt sein, daß überhaupt keine Beziehung zwischen Adsorption und chemischer Verbindung existiere. Diese ist zweifellos vorhanden, und häufig wird die Adsorption nur die erste Stufe eines Vorgangs sein, der weiterhin zur chemischen Verbindung führt.

Seite 10, Zeile 22 von oben: Diese Oberflächenspannungskonzentrationskurve bezieht sich auf die sogenannten oberflächenaktiven Stoffe, zu denen in wässeriger Lösung die meisten organischen Stoffe gehören, so die Alkohole, Aldehyde, Fettsäuren, Ester, Amine u. a. m. Die oberflächeninaktiven Stoffe — in wässeriger Lösung z. B. die anorganischen Salze — beeinflussen die Oberflächenspannung des Wassers nur wenig, erhöhen sie meist um ein geringes.

Für die oberflächenaktiven Stoffe in wässeriger Lösung gilt eine von J. Traube[14]) gefundene Regel, nach der ihre Oberflächenaktivität mit dem Ansteigen in den homologen Reihen in sehr charakteristischer und regelmäßiger Weise ansteigt, und zwar ist von einem in der Reihe folgenden Stoff eine drei- bis viermal kleinere Konzentration nötig, um die gleiche Erniedrigung der Oberflächenspannung zu bewirken, als von einem in der Reihe vorausgehenden Stoffe.

Diese Traubesche Regel ist letzthin für physiologische und biologische Erscheinungen von beträchtlicher Wichtigkeit geworden. Schon früher hatten J. Traube[15]), H. Fühner[16]) u. a. gezeigt, daß die giftige und narkotische Wirkung der Alkohole in derselben Weise ansteigt wie ihre Oberflächenaktivität. Und F. Czapek[17]) konnte in einer schönen Untersuchung nachweisen, daß der Austritt gewisser Stoffe aus Pflanzenzellen, die sogenannte Exosmose, bei Zusatz eines Fremdstoffes zum umgebenden Wasser erst ein-

---

[14]) J. Traube, Liebig's Ann. d. Chemie **265**, 27 (1891); z. T. schon früher J. Duclaux, Ann. Chim. Phys. [5] **13**, 76 (1878).

[15]) J. Traube, Ber. d. Deutsch. physik. Ges. **6**, 326 (1904).

[16]) H. Fühner, Arch. f. experim. Pathol. **51**, 1 (1903); **52**, 701 (1904).

[17]) F. Czapek, Ueber eine Methode zur direkten Bestimmung der Oberflächenspannung der Plasmahaut von Pflanzenzellen (Jena 1911). Hier auch eine zusammenfassende Darstellung ähnlicher Untersuchungen.

tritt, wenn die Fremdstoffe die Oberflächenspannung des Wassers bis auf einen bestimmten Betrag erniedrigen. Es ergab sich so für die verschiedensten Fremdstoffe, Alkohole, Ketone, Ester, auch hier wiederum ein Parallelismus zwischen ihrer Wirkung auf die Exosmose und ihrer Oberflächenaktivität.

Seite 11, Zeile 6 von unten: Derartige Beispiele von Adsorptionen durch organisierte Substanz sind quantitativ noch immer nicht sehr zahlreich nachgewiesen, wenn auch an ihrem Vorhandensein nicht zu zweifeln ist. Von Beispielen seien erwähnt: H. Morawitz[18]) fand, daß Blutkörperchen von Pferdeblut, mit physiologischer Kochsalzlösung gewaschen und in dieser aufgeschwemmt, Sublimat — das auch von Blutkohle, Fasern u. a. reichlich adsorbiert wird — stark gemäß der Adsorptionsisotherme adsorbieren. Dies ist deshalb von Bedeutung, weil nach den Versuchen von B. Krönig und Th. Paul[19]) die Desinfektionswirkung des Sublimats in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration gleichfalls der Adsorptionsisotherme gehorcht. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, daß bei der Desinfektion primär eine bloße Adsorption des Sublimats statthat, und daß dann erst gemäß der adsorbierten Menge die Abtötung der Bakterien (etwa durch chemische Reaktion mit der Bakteriensubstanz) vor sich geht. Von diesem Standpunkt aus, daß es eben bei der Desinfektion vielfach primär auf eine Adsorption ankommt, haben dann H. Bechhold und P. Ehrlich[20]) bzw. H. Bechhold[21]) eine Reihe hochmolekularer, halogenhaltiger, aromatischer Stoffe, die von vornherein als stark adsorbierbar anzusehen waren, hergestellt und in ihnen auch sehr wirksame Desinfektionsmittel gefunden. Leider fehlen noch Versuche, die mit Bakterien als Adsorbenzien die Gültigkeit der Adsorptionsisotherme beweisen.

[18]) H. Morawitz, Koll.-Zeitschr. **6**, 259 (1910).

[19]) B. Krönig und Th. Paul, Zeitschr. f. Hygiene **25**, 1 (1897); ferner auch H. Morawitz, Kolloidchem. Beih. **1**, 301 (1910). H. Bechhold, Die Kolloide in Biologie und Medizin (Dresden 1912), 363 u. folg.

[20]) H. Bechhold und P. Ehrlich, Zeitschr. f. physiol. Chem. **47** 173 (1906).

[21]) H. Bechhold, Zeitschr. f. Hygiene **64**, 113 (1909).

Ein weiteres Beispiel dieser Gruppe: Nikotin wird nach S. Loewe[22]) von Gehirnsubstanz gemäß der Adsorptionsisotherme aufgenommen.

Seite 12, Zeile 3 von unten: Was hier über die Theorie des Färbeprozesses gesagt ist, speziell über die Rolle der Adsorption dabei, läßt sich in den wesentlichen Punkten durchaus aufrecht erhalten. Der zeitlich erste, rasch verlaufende Vorgang der Farbstoffaufnahme hat anscheinend fast immer den Charakter einer Adsorption. Da die Farbstoffe aber vielfach Elektrolyte sind, so kommt hierbei die noch nicht völlig aufgeklärte Adsorption von Elektrolyten[23]) in Betracht; gerade eine Eigentümlichkeit der letzteren, die sogenannte „verdrängende" Adsorption[24]), bei der das eine Ion des Elektrolyten vom Adsorbens aufgenommen wird und dafür ein gleichgeladenes von der Oberfläche des Adsorbens in die Lösung tritt, ist für den Färbeprozeß von großer Bedeutung. Bei der Fixierung der Farbstoffe auf der Faser dürfte die Bildung fester Lösungen und chemischer Verbindungen im gewöhnlichen Sinne doch wichtiger sein[25]), als es nach der Darstellung auf S. 13 den Anschein haben könnte.

Seite 13, Zeile 17 von unten: Im allgemeinen scheint die Auffassung an Boden zu gewinnen, daß es sich bei derartigen Vorgängen, wie der Agglutination usw., um Adsorptionen handelt. Ich möchte nur als Beispiel die schöne Untersuchung von J. C. G. Ledingham[26]) hervorheben, in der nachgewiesen wird, daß die Bindung eines Opsonins — bekanntlich ein unter bestimmten Umständen im Serum enthaltener Stoff, der Bakterien derart verändert, daß sie von Leukozyten aufgenommen werden — durch Typhusbakterien alle Kennzeichen einer Adsorption hat; es gilt die Adsorptionsisotherme, die Bindung vollzieht sich rasch, bei höherer

[22]) S. Loewe, Biochem. Zeitschr. **42**, 190 (1912).

[23]) L. Michaelis und H. Lachs, Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 1 und 917 (1911).

[24]) H. Freundlich und W. Neumann, Zeitschr. f. physik. Chem. **67**, 538 (1909).

[25]) Siehe z. B. G. v. Georgievics, Monatsh. f. Chemie **32**, 1075 (1911).

[26]) J. C. G. Ledingham, Journ. of Hygiene, **12**, 320 (1912).

Temperatur scheint die gebundene Menge kleiner zu sein; es fehlt eigentlich nur der Nachweis, daß das Gleichgewicht von beiden Seiten erreicht wird.

Allerdings bleibt noch immer das Problem zu lösen, aus welchem Grunde die Bindung des Agglutinins, Opsonins usw. so außerordentlich spezifisch ist, während bei der Adsorption im allgemeinen die Natur des Adsorbens von geringerem Einfluß ist, und ein Stoff, der von einem Adsorbens stark aufgenommen wird, auch oft von einem zweiten Adsorbens reichlich adsorbiert wird. Die auf S. 14, Z. 14 von oben versuchte Erklärung hält nicht Stich; es ist nicht bloß die Umwandlung in Agglutininbakterien spezifisch, sondern die Aufnahme des Agglutinins selbst. Für das Opsonin hat es Ledingham in der eben erwähnten Abhandlung ausdrücklich nachgewiesen.

Es erhebt sich also die Frage: Wie erklärt sich diese spezifische Bindung, die sonst alle Kennzeichen einer Adsorption hat? Ist eine spezifische Adsorption möglich? Nach der Oberflächenverdichtungstheorie der Adsorption ist eine solche nicht unmöglich, denn die Grenzflächenspannung hängt sowohl vom festen Adsorbens wie von der Flüssigkeit ab, und es ist durchaus denkbar, daß bei einem bestimmten Adsorbens ein bestimmter gelöster Stoff gerade die Grenzflächenspannung sehr stark herabsetzt und deshalb besonders reichlich adsorbiert wird. Aber man kennt derartige spezifische Adsorptionen außerhalb dieses Bereiches physiologischer Stoffe und Gebilde nicht, es sei denn die auffallend große Erniedrigung der Grenzflächenspannung Quecksilber — Wasser durch Merkurosalze und die damit zusammenhängende starke Adsorption derselben an zerstäubtem Quecksilber[27]); dies hat man aber meistens mit elektrischen Faktoren in Verbindung gebracht.

Die Frage nach der Möglichkeit oder Existenz einer spezifischen Adsorption ist jedenfalls von einiger Bedeutung, und es soll dies vor allem hier betont werden. Es liegt selbstverständlich die Möglichkeit vor, daß noch neue, ganz unbekannte Faktoren die Ursache für diese Spezifität sind.

---

[27]) Siehe hierüber eine demnächst erscheinende Untersuchung von Patrick.

Seite 14, Zeile 13 von unten: Dies ist nicht zutreffend. Es hat sich vielmehr herausgestellt, daß es sich um eine sogenannte „verdrängende“ Adsorption handelt. An der Kohle (und den Fasern) ist von vornherein das Salz einer noch unbekannten Base (wahrscheinlich eines Amins) adsorbiert. Bei der Adsorption eines basischen Farbsalzes tritt das Farbstoffkation an die Kohle, vereinigt sich mit dem von vornherein an der Oberfläche vorhandenen Anion, während das Kation der unbekannten Base dafür in die Lösung geht[28].

Seite 15, Zeile 9 von oben: Es ist inzwischen in einer ganzen Reihe von Fällen wahrscheinlich gemacht worden, daß die Adsorption bei den verschiedensten Katalysen durchaus zu berücksichtigen ist; so z. B. bei der Erklärung des zeitlichen Verlaufs der H_2O_2-Zersetzung unter dem Einfluß von Platinsol und ihrer Vergiftung durch Platingifte[29]. Aber es fehlt noch immer ein Fall, bei dem sich nicht bloß die Eigentümlichkeiten im kinetischen Verlauf einer heterogenen Katalyse durch die Annahme einer Adsorption deuten lassen, sondern bei dem auch diese Adsorption selbst unmittelbar gemessen wurde.

Auch bei den Enzymreaktionen haben sich Beispiele gefunden, bei denen sich Besonderheiten im Verlauf unter der Annahme von Adsorptionen sehr gut aufklären ließen; vor allem nach Untersuchungen von P. Waentig und O. Steche[30] bei der Zersetzung des H_2O_2 durch Katalasen.

Seite 15, Zeile 13 von oben: Trotz mannigfacher Untersuchungen hat der Quellungsvorgang noch keine völlig befriedigende Aufklärung gefunden. Zunächst weiß man nicht, ob man ihn als Bildung einer festen Lösung oder als Adsorption oder als Vereinigung beider ansehen soll. J. R. Katz[31] vertritt vor allem die

[28] Siehe H. Freundlich und W. Neumann, Zeitschr. f. physik. Chem. **67**, 538 (1909); ferner auch S. 36, Anmerk. zu S. 12, Z. 3 von unten.

[29] Siehe H. Freundlich, Kapillarchemie 380 u. folg. und vor allem die zusammenfassende Erörterung bei H. G. Denham, Zeitschr. f. physik. Chem. **72**, 641 (1910).

[30] P. Waentig und O. Steche, Zeitschr. f. physiol. Chem. **79**, 446 (1912).

[31] J. R. Katz, Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 800 (1911); Nernst-Festschrift 1912, 201.

erste Meinung, weil die Kurven, die die Abhängigkeit des Dampfdrucks und der Quellungswärme von dem Gehalt an Flüssigkeit bei Gelen wiedergeben, vielfach denen gleichen, die die Abhängigkeit des Dampfdrucks und der Verdünnungswärme von der Konzentration bei gewöhnlichen Lösungen darstellen, und weil sich auf diese Kurven die Nernstsche Formel für ideale konzentrierte Lösungen anwenden läßt. Damit ist schwer zu vereinen, daß die gequollenen Gele zweifellos heterogen[32]) sind, und daß nach H. Freundlich und E. Posnjak[33]) bei der Quellung von Kautschuk in verschiedenen organischen Flüssigkeiten die Abhängigkeit des Quellungsdrucks von dem Flüssigkeitsgehalt sehr gleichartig ist: nur die aufgenommene Flüssigkeitsmenge ist von Flüssigkeit zu Flüssigkeit verschieden, der Anstieg des Quellungsdrucks mit der Abnahme des Flüssigkeitsgehalts ist bei allen fast derselbe. Dies entspricht eher Adsorptionsvorgängen. Wahrscheinlich muß man sowohl feste Lösung wie Adsorption berücksichtigen.

Eine merkwürdige Erscheinung, die noch der Aufklärung harrt, ist ferner die wiederum von E. H. Büchner und L. K. Wolff[34]) bestätigte Tatsache, daß das Gleichgewicht, das bei der Quellung im gesättigten Dampf einer Flüssigkeit erreicht wird, bei viel kleineren aufgenommenen Flüssigkeitsmengen liegt, als wenn man die Quellung in der Flüssigkeit selbst vor sich gehen läßt.

Seite 15, Zeile 6 von unten: Dieser Einfluß der Elektrolyte auf die Quellung und damit verknüpft ihr Einfluß auf viele physiologische und biologische Vorgänge gehört einer Gruppe von Wirkungen an, die man als lyotrope[35]) bezeichnet hat. Zu diesen zählen noch der Einfluß der Elektrolyte auf die Kompressibilität und die Oberflächenspannung des Wassers, auf die

[32]) Siehe die oben S. 30 erwähnten Untersuchungen von R. Zsigmondy und W. Bachmann.

[33]) H. Freundlich und E. Posnjak, Kolloidchem. Beih. **3**, 417 (1912).

[34]) E. H. Büchner und L. K. Wolff, Koninklijke Akad. van Wetensch. t. Amsterdam 1913, 1078; zuerst von P. v. Schroeder, Zeitschr. f. physik. Chem. **45**, 109 (1903), beobachtet. Neue Versuche von L. Arisz (Koninklijke Akad. van Wetensch. t. Amsterdam **16**, 418 [1913]) werden wahrscheinlich viel zur Aufklärung dieses Phänomens beitragen.

[35]) H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1909), 54, 410 u. folg.

Löslichkeit schwerlöslicher Stoffe u. a. m. Es handelt sich hierbei um Wirkungen, die nicht durch die van't Hoffsche Theorie der verdünnten Lösungen dargestellt werden können — bei dieser vernachlässigt man ja gerade die Aenderung der Kompressibilität —, sondern bei denen vielmehr der Binnendruck der Flüssigkeit durch den gelösten Stoff geändert wird. Eng mit diesen den Binnendruck beeinflussenden Wirkungen hängt auch die Hydratation — allgemeiner Solvatation — der gelösten Stoffe zusammen. Ob es zweckmäßiger ist unmittelbar auf die Beeinflussung des Binnendrucks zurückzugehen oder auf die Hydratation, läßt sich zurzeit schwer sagen. Auf diese lyotropen Wirkungen bezieht sich gleichfalls die Traubesche[36]) Theorie des Haftdrucks, bei der er nur allzusehr die Bedeutung der van't Hoffschen Theorie verkennt.

Seite 17, Zeile 8 von oben: Allgemeiner als die Unterscheidung zwischen hydrophilen und hydrophoben Solen ist die Einteilung in lyophile und lyophobe[37]). Es ist hier nicht der Ort, auf die Erörterungen über die zweckmäßigste Systematik der kolloiden Lösungen einzugehen; nur dies sei noch bemerkt: die Einteilung Wo. Ostwalds[38]) in Suspensionskolloide (abgekürzt Suspensoide) und Emulsionskolloide (abgekürzt Emulsoide) deckt sich streng genommen nicht mit der in lyophobe und lyophile Sole[39]). Denn die erstere will etwas über die Formart der suspendierten Teilchen aussagen und bezeichnet als Suspensoide solche Sole, deren aufgeschwemmte Teilchen fest sind, während sie bei den Emulsoiden flüssig sind. Es muß aber als sicher gelten, daß es kolloide Lösungen gibt mit flüssigen Teilchen, die in jeder Hinsicht lyophoben[40]) Charakter haben (sie sind wenig zäh, werden von Elektrolyten in kleiner Konzentration gefällt u. a. m.). Trotzdem ist es weitgehend üblich geworden die Begriffe Suspensoid und lyophob bzw. Emulsoid und lyophil einander gleichzusetzen, wenn dies auch eigentlich nicht zu empfehlen ist.

[36]) J. Traube, Verh. d. Deutsch. physik. Ges. 10, 880 (1908).
[37]) H. Freundlich und W. Neumann, Koll.-Zeitschr. 3, 80 (1908).
[38]) Wo. Ostwald, l. c. 17.
[39]) Siehe Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 11, 230 (1912).
[40]) Siehe vor allem z. B. G. Wiegner, Kolloidchem. Beih. 2, 213 (1911).

Seite 17, Zeile 22 von oben: Die Unsicherheit, die nach den Untersuchungen J. Billiters bezüglich des absoluten Nullpunktes des Potentials zu bestehen schien, darf wohl im wesentlichen als gehoben gelten. Die Versuche des genannten Forschers erlaubten keinen unmittelbaren Schluß auf die Beziehungen zwischen dem Potential einer Elektrode und der zugehörigen Ionenkonzentration[41]. H. G. Möller[42] ist neuerdings auf ganz anderen Wegen zum Ergebnis gelangt, daß der Nullpunkt des Potentials dort liegen muß, wo man ihn nach den Lippmannschen und Helmholtzschen Versuchen angenommen hatte.

Seite 18, Zeile 3 von oben: Man bezeichnet die Wanderung eines suspendierten Teilchens unter dem Einfluß des elektrischen Stroms als Kataphorese; die Umkehrung dieser Erscheinung, die Bewegung einer Flüssigkeit in einem Diaphragma bzw. in einer Kapillare unter dem Einflusse des Stroms, heißt Elektroendosmose.

Seite 19, Zeile 2 von unten: Einige zuverlässigere Versuchsreihen, die die stärker fällende Wirkung der Schwermetallkationen bei negativen Suspensionskolloiden erkennen lassen, seien hier angeführt.

Tabelle IX[43])

Au-Sol (negativ).

Elektrolyt	Fällungswert (Millimol im Liter)
KCl	24
$BaCl_2$	0,17
$ZnCl_2$	0,18
$CuSO_4$	0,029
$PdCl_2$	0,014
$Pb(NO_3)_2$	0,003
$\frac{Al_2(SO_4)_3}{2}$	0,046

[41]) H. Freundlich und E. Mäkelt, Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 165 (1909).

[42]) H. G. Möller, Ann. d. Phys. [4] **25**, 725 (1908).

[43]) H. Morawitz, Kolloidchem. Beih. **1**, 326 (1910).

Tabelle X[44])

HgS-Sol (negativ).

Elektrolyt	Fällungswert (Millimol im Liter)
KCl	11
NH_4Cl	10
$AgNO_3$	0,28
$HgNO_3$	0,075
$\frac{Hg_2SO_4}{2}$	0,085
$TlNO_3$	0,15
$\frac{Tl_2SO_4}{2}$	0,17
$SrCl_2$	0,92
$BaCl_2$	0,71
$CuSO_4$	0,015
$Pb(NO_3)_2$	0,053
$\frac{Al_2(SO_4)_3}{2}$	0,046
$Ce(NO_3)_3$	0,059

Seite 20, Zeile 7 von oben: In die dynamischen Erscheinungen, die bei der Fällung eine Rolle spielen, beginnt man jetzt tiefer einzudringen. So ist es bei einigen Solen gelungen, die Fällungsgeschwindigkeit zu messen, und zwar bei einem Kupferoxydsol [H. H. Paine[45])] und einem $Al(OH)_3$-Sol [S. Miyazawa[46]), N. Ishizaka[47])]. Sie zeigt ein sehr charakteristisches Verhalten, nämlich einen ausgesprochen autokatalytischen Verlauf, wie es Fig. 5 gut erkennen läßt. Diese ist der Untersuchung von Ishizaka entnommen, der die zeitliche Aenderung des Fällungsgrades bei einem mit Elektrolytlösung versetzten $Al(OH)_3$-Sol an der zeitlichen Aenderung seiner Zähigkeit verfolgt hat; die Zähigkeitszunahme ist in erster Annäherung dem Fällungsgrad proportional.

[44]) H. Freundlich und H. Schucht, Zeitschr. f. physik. Chem. **85**, 641 (1913).

[45]) H. H. Paine, Kolloidchem. Beih. **4**, 24 (1912).

[46]) S. Miyazawa, Journ. of the Chem. Soc. Tokyo **33**, 1179, 1210 (1912).

[47]) N. Ishizaka, Zeitschr. f. physik. Chem. **83**, 97 (1913).

Die verschiedenen Kurven beziehen sich auf Elektrolytzusätze verschiedener Konzentration; der Elektrolyt war NH_4Cl. Wie man sieht, wächst die Geschwindigkeit sehr stark mit steigender Elektrolytkonzentration, und zwar nach einer allgemein parabolischen Funktion.

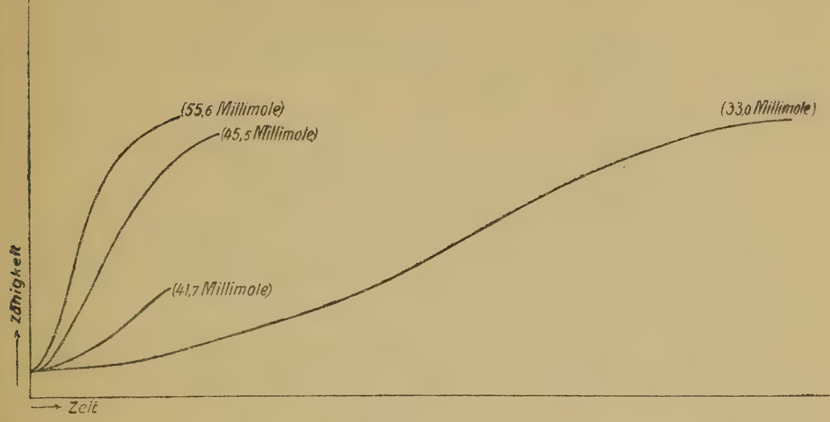


Fig. 5

Während es noch nicht gelungen ist, diesen autokatalytischen Verlauf und viele seiner Eigentümlichkeiten völlig zu erklären, ist es ohne weiteres einleuchtend, welche Bedeutung er für andere Erscheinungen hat. So ist es z. B. danach verständlich, daß oft anscheinend ganz stabile Sole plötzlich ausflocken; sie enthielten eben von vornherein so viel Elektrolyt, daß die Inkubationszeit — die Zeit bis zum starken Anstieg der Fällungsgeschwindigkeitskurve — zwar lang war, aber doch noch zur Flockung des Sols in einer endlichen Zeit führte.

Dieser autokatalytische Verlauf dürfte nicht auf die Koagulation von Solen durch Elektrolyte allein beschränkt sein, sondern scheint auch bei der Ausfällung amorpher, ja selbst kristallinischer Niederschläge aus übersättigter Lösung aufzutreten[48]. Und er dürfte mit eine Hauptursache[48] sein für das Entstehen der sogenannten Liesegangschen Schichtungen, die sich bekanntlich bilden, wenn ein schwerlöslicher Niederschlag in einer Gallerte von Gelatine, Kieselsäure u. a. m. erzeugt wird. Diese Liesegangschen Schichtungen sind aber nach neueren Untersuchungen für viele

[48]) H. Freundlich und H. Schucht, l. c. 29.

mineralogische, geologische und biologische Vorgänge von der größten Bedeutung[49]).

Seite 20, Zeile 17 von oben: „Rein elektrokapillare Erscheinung“ dürfte nicht zutreffend sein, wie allein schon die vorangehende Betrachtung der dynamischen Vorgänge zeigt; aber ein sehr wichtiger Anteil an dem Gesamtvorgang ist das Elektrokapillare natürlich ohne Frage.

Zu Tabelle 6, Seite 21: Eine neuere Untersuchung von G. v. Elissafoff[50]) über den Einfluß der Elektrolyte auf die Elektro-

Tabelle XI

Elektrolyt	Fällungswert (Millimol im Liter) für ein			Konzentration (Mikromol im Liter), welche die übergeführte Flüssigkeitsmenge um 50 Proz. erniedrigt	
	As_2S_3-Sol	Pt-Sol	Au-Sol	beim Glas	beim Quarz
NaCl	51	2,5	24	260	—
KNO_3	56	—	25	—	140
$\frac{K_2SO_4}{2}$	66	—	23	270	—
HCl	31	—	5,5	—	—
HNO_3	—	—	10	39	46
$\frac{H_2SO_4}{2}$	—	0,24	—	—	—
$AgNO_3$	—	0,22	—	47	—
Morphinchlorid	0,43	—	0,54	51	—
Neufuchsin	0,11	—	0,002	41	—
$CaCl_2$	0,65	—	0,41	—	26
$BaCl_2$	0,69	0,58	0,35	37	—
$UO_2(NO_3)_2$	0,64	0,65	2,8	35	—
$\frac{Al_2(SO_4)_3}{2}$	0,096	0,013	0,009	4,5	0,24
$Ce(NO_3)_3$	0,080	—	0,003	8,6	—
$Th(NO_3)_4$	0,090	—	—	2,7	0,44

[49]) Siehe vor allem R. E. Liesegang, Geologische Diffusionen (Dresden 1913). Liesegang, Beiträge zu einer Kolloidchemie des Lebens (Dresden 1909). E. Küster, Ueber Zonenbildung in kolloiden Medien (Jena 1913).

[50]) G. v. Elissafoff, Zeitschr. f. physik. Chem. **79**, 385 (1912). Daß derselbe Elektrolyteinfluß bei der Kataphorese auftritt, lehren die Unter-

endosmose erlaubt uns ein vollkommeneres Bild von dem Parallelismus zwischen Elektroendosmose und Kolloidfällung zu geben. Bei diesen Versuchen wurde statt eines Diaphragmas eine einzelne Kapillare aus Glas bzw. Quarz benutzt. In der nachfolgenden Tabelle findet man neben den Fällungswerten für einige negative Sole die Konzentrationen angegeben, die die elektroendosmotisch übergeführte Flüssigkeitsmenge in einem bestimmten Verhältnis erniedrigen.

Seite 21, Zeile 3 von unten: Der Anteil, den die Adsorption an der Koagulation und der Elektroendosmose hat, ist inzwischen weiter aufgeklärt worden[51]). Es hat sich dabei folgendes herausgestellt: 1. Die ausgefällten Flocken nehmen von dem Ion eine kleine Menge auf, das die entgegengesetzte Ladung trägt, wie sie ursprünglich hatten; das gleiche gilt von dem Wandmaterial bei der Elektroendosmose; 2. die Abhängigkeit der aufgenommenen Menge von der Konzentration gehorcht der Adsorptionsisotherme; 3. den Fällungswerten entsprechen an den Flocken äquivalente adsorbierte Mengen des maßgebenden Ions; 4. dies hat zur Folge, daß bei gleicher Wertigkeit von stark adsorbierbaren Ionen kleinere Konzentrationen in der Lösung nötig sind als von schwach adsorbierbaren; es ergibt sich so eine Antibasie zwischen Adsorbierbarkeit und fällender Wirkung; 5. bei den Kationen der Leichtmetalle müssen tatsächlich die adsorbierten Mengen sich wie 1 zu $^1/_2$ zu $^1/_3$ verhalten, um äquivalent zu sein, denn sie werden in äquimolarer Lösung ungefähr gleich stark adsorbiert. Das rein Zahlenmäßige der Erscheinung wird dadurch im wesentlichen verständlich.

Noch nicht völlig aufgeklärt ist, weshalb die Teilchen zusammengeballt werden, wenn sie durch Aufnahme der äquivalenten Menge des entgegengesetzt geladenen Ions entladen worden sind[52]). Daß vieles, was mit der Fällungsgeschwindigkeit zusammen-

---

suchungen von E. F. Burton, Phil. Mag. [6] **17**, 583 (1909), und R. Ellis, Zeitschr. f. phys. Chem. **78**, 321 (1911); **80**, 597 (1912).

[51]) H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. **73**, 385 (1910). N. Ishizaka, l. c. 42. H. Freundlich und H. Schucht, l. c. 42.

[52]) Siehe darüber H. Freundlich, Kapillarchemie 346 u. folg. H. H. Paine, l. c. 42. Ishizaka, l. c. 42.

hängt, noch nicht eindeutig beantwortet werden kann, wurde schon erwähnt.

Seite 23, Zeile 9 von oben: Was diese biologischen Elektrolytwirkungen anbetrifft, so werden die Verhältnisse wahrscheinlich dadurch besonders verwickelt, daß die Elektrolyte ihren Einfluß auf Systeme ausüben, bei denen lyophobe und lyophile Faktoren eng miteinander verknüpft sind. Dies macht es möglicherweise verständlich, daß die Anionen eine merkbare Rolle spielen, und daß es bei den Leichtmetallkationen nicht nur vor allem auf die Wertigkeit ankommt, sondern daß auch z. B. eine Verschiedenheit zwischen $K^{\cdot}$-Ion und $Na^{\cdot}$-Ion und zwischen $Ca^{\cdot\cdot}$-Ion und $Mg^{\cdot\cdot}$-Ion auftritt; von diesen ist ja je eines ($Na^{\cdot}$-Ion und $Mg^{\cdot\cdot}$-Ion) wohl viel stärker hydratisiert als die beiden anderen, sie haben also bezüglich der lyophilen Faktoren eine besondere Bedeutung. Unter normalen Zellbedingungen befindet sich anscheinend dies Doppelpaar von je zwei einwertigen und zweiwertigen, in charakteristischer Weise verschiedenen Kationen in einem bestimmten Gleichgewichtszustand.

Ein System, bei dem vielleicht in ähnlicher Weise lyophobe und lyophile Faktoren verknüpft sind, ist nach Sv. Odén[53]) der kolloide Schwefel. Auch hier treten die Anionen merkbar hervor, und zwar wirken sie im Gegensatz zu den Kationen suspendierend, nicht fällend. Auch hier ist ein beträchtlicher Unterschied zwischen verschiedenen einwertigen Kationen vorhanden, schon sehr deutlich zwischen $K^{\cdot}$-Ion und $Na^{\cdot}$-Ion, noch mehr zwischen $K^{\cdot}$-Ion und $NH_4^{\cdot}$-Ion bzw. $Li^{\cdot}$-Ion oder $H^{\cdot}$-Ion; die Unterschiede sind so groß, daß z. B. eine Koagulation durch KCl durch den Zusatz von NH_4Cl rückgängig gemacht werden kann: $NH_4^{\cdot}$-Ion wirkt so viel schwächer fällend als $K^{\cdot}$-Ion, daß die suspendierende Wirkung der vermehrten $Cl^{\cdot}$-Ionenkonzentration in diesem Falle zu überwiegen vermag; ein bestimmtes Gemisch von zwei Kationen und einem Anion hält also einen bestimmten Suspensionszustand aufrecht. Dies sind offenbar Verhältnisse, wie sie ähnlich bei biologischen Elektrolytwirkungen auftreten.

Ein schönes Beispiel, bei dem man es wohl wesentlich mit der Wirkung der Ionen auf ein lyophobes System zu tun hat, ist

[53]) Sv. Odén, Der kolloide Schwefel, l. c. 29.

der von K. Reichert[54]) untersuchte Einfluß der Salze auf das Sichtbarwerden der Bakteriengeißeln unter dem Mikroskop. Es handelt sich hierbei nicht darum — wie man zunächst denken könnte — daß die in Wasser gelösten Stoffe die Lichtbrechung so ändern, daß die in reinem Wasser unsichtbaren Geißeln sichtbar werden, denn Nichtelektrolyte sind im allgemeinen ohne Wirkung. Bei den allein wirksamen Elektrolyten ist in erster Linie die Natur der Kationen wichtig, und bei diesen wiederum die Wertigkeit. Dies wird nun verständlich, wenn man bedenkt, daß die Geißelfäden meist erst sichtbar werden, wenn mehrere von ihnen zu einem Geißelzopf zusammengetreten sind. Die Kationen wirken auf das Zusammentreten der negativ geladenen Geißelfäden genau so ein, wie auf das Zusammenballen der Kolloidteilchen eines negativen Sols.

Als weiteres Beispiel sei noch der von M. v. Eisler[55]) untersuchte Einfluß der Elektrolyte auf die Wachstumsformen von Bakterien erwähnt; auch hier kommt es wesentlich auf die Kationen und ihre Wertigkeit an.

Seite 23, Zeile 4 von unten: Der suspendierende Einfluß von Hydroxylionen auf negative Suspensionen und Sole ist eng damit verknüpft, daß Alkalien feste Stoffe gegen Wasser negativ aufladen. Dies äußert sich, wie auf S. 20 schon erwähnt wurde, sehr deutlich bei der Elektroendosmose[56]).

Seite 26, Zeile 15 von oben: Ob periodische, chemische Vorgänge im homogenen System wirklich schlechtweg unmöglich sind, wie hier behauptet wird, ist nach neueren Betrachtungen von J. Hirniak[57]) vielleicht zweifelhaft. Immerhin sind die Voraussetzungen, unter denen er zu einem periodischen Verlauf einer chemischen Reaktion im homogenen System gelangt, so besonderer Art, daß es fraglich scheint, ob sie je verwirklicht sind. Jedenfalls sind die einzigen periodischen, chemischen Reaktionen, die man tatsächlich kennt, solche im heterogenen System.

---

[54]) K. Reichert, Zentralbl. f. Bakteriol., Abt. I, **51**, 1 (1909).
[55]) M. v. Eisler, Zentralbl. f. Bakteriol., Abt. I, **51**, 546 (1909).
[56]) Siehe J. Perrin, l. c. 21, und G. v. Elissafoff, l. c. 44.
[57]) J. Hirniak, Zeitschr. f. physik. Chem. **75**, 675 (1911).

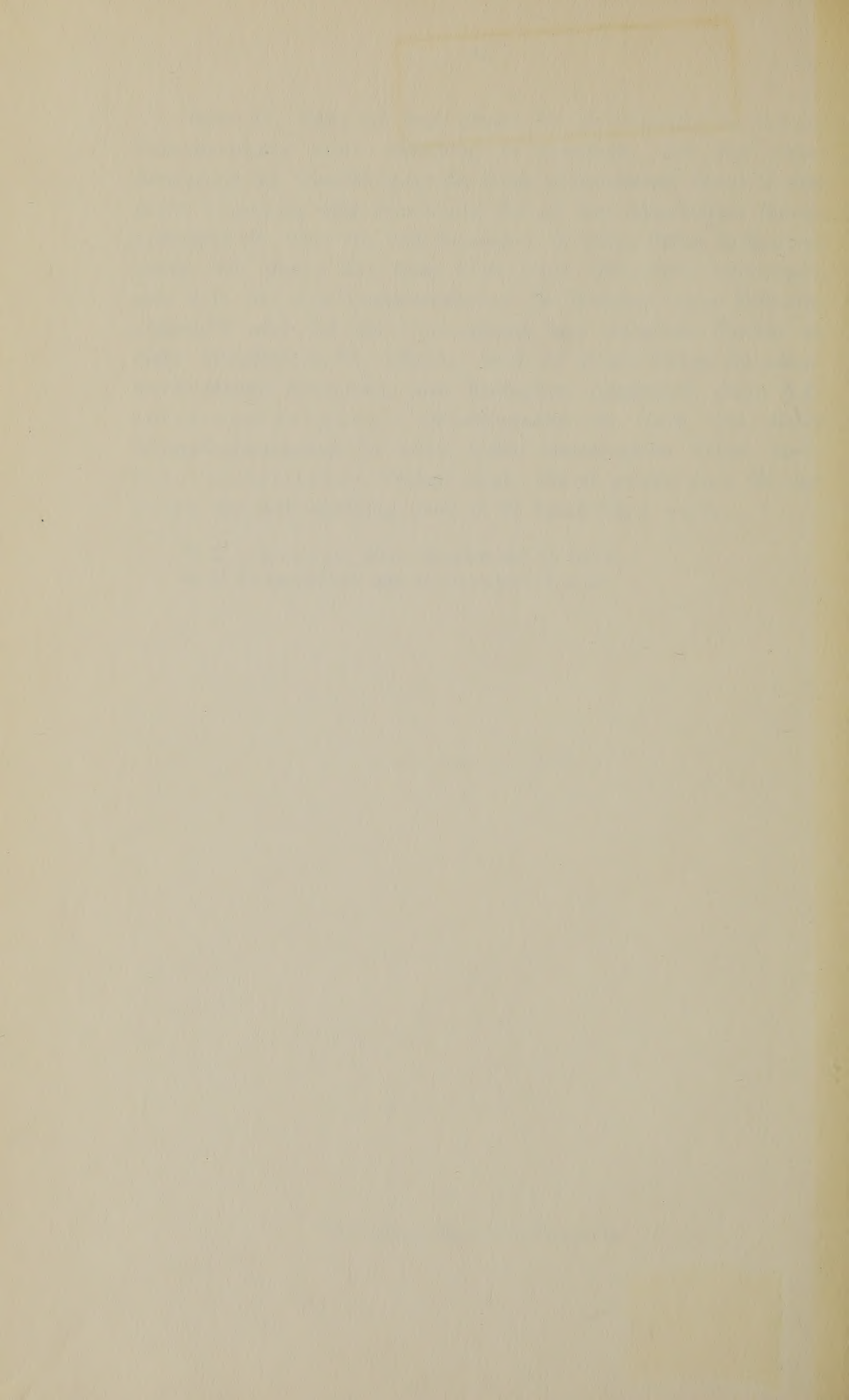
Seite 27, Zeile 16 von oben: Es ist vielleicht in diesem Zusammenhang nicht unwichtig zu erwähnen, daß mit dieser Aenderung der Oberflächengröße eines suspendierten festen Stoffes meist notwendig eine Aenderung der an ihm adsorbierten Menge verknüpft ist. Dies hat sich besonders in vielen Fällen beobachten lassen, bei denen der feste Stoff seine Oberfläche verkleinert, also z. B. bei dem Zusammenballen der Teilchen einer kolloiden Lösung[58]) oder bei der Umwandlung von amorphen Flocken in mehr kristallinische[59]); offenbar muß in diesen Fällen die adsorbierte Menge abnehmen, man beobachtet demgemäß einen Adsorptionsrückgang. Bemerkenswert ist noch, daß dieser Adsorptionsrückgang in allen bisher untersuchten Fällen einen autokatalytischen Verlauf zeigt, wie er gerade auch für den Verlauf der Kolloidfällung oben S. 42 beschrieben wurde.

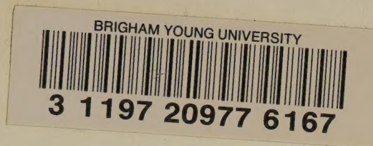
---

[58]) C. L. Wagner, Wien. Monatsh. 34, 95 (1913).
[59]) H. Freundlich und H. Schucht, l. c. 29.

Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N.






BRIGHAM YOUNG UNIVERSITY
3 1197 20977 6167


HILLER
BOOKBINDING CO.
CLASS
A
LIBRARY BINDING
SALT LAKE CITY

